

日 本 大 學
工 學 研 究 所 彙 報

第 13 號

目	次	頁
褐藻のフコステリンについて	伊藤舜介・田村利武・松本太郎	1
ヨモギ葉の脂肪性物質中の不鹼化物について	松本 太郎・新谷 助	5
酸化エチレン縮合体に関する研究 (第2報)	池 村 糺	7
二硫化モリブデン粉末の潤滑性能に関する研究 (第1報)	宮川 治・山本 良治	12
本邦産トール油のステリンおよびアルコールについて	伊 藤 舜 介	16
熱精溜塔の研究 (分縮塔の性能について)	小島 和夫・日野 武彦	19
振りを受ける多連結断面材の内境界における特異点の応力	倉西 正嗣・新沢 順悦	23
テーパーダイス及びテーパープラグによる薄肉パイプの引抜について	栗 屋 正 春	30

昭和 31 年 5 月



U. of ILL. LIBRARY
AUG 7 1972
CHICAGO CIRCLE

CONTENTS

	Page
On the Fucosterol of some Brown Algae By Shunsuke ITO, Toshihiko TAMURA and Taro MATSUMOTO..	1
On the Unsaponifiable Matters in the Leaf-liquid of <i>Artemisia vulgaris</i> L.By Taro MATSUMOTO and Isao NIHA..	5
Studies on the Condensation Products of Ethylene Oxide (2)By Tadashi IKEMURA..	7
Properties of MoS ₂ Powder as a New Lubricant. (1st report)By Osamu MIYAGAWA and Yoshiharu YAMAMOTO..	12
On the Sterols and Fatty Alcohol of the Japanese Tall OilBy Shunsuke ITO..	16
Study on Thermal Rectifying Column (The Efficiency of Partial Con- densation Column)By Kazuo KOJIMA and Tokuhiro HINO..	19
Stresses at Singular Points on the Inner Boundary of Multiply-Connected Section of Uniform Bar in Torsion ProblemsBy Masatsugu KURANISHI and Junetsu NIISAWA..	23
Drawing Thin-walled Tubing with a Stationary Tapered Plug through a Stationary Tapered DieBy Masaharu AWAYA..	30

褐藻のフコステリンについて

(1955 年 11 月 30 日受理)

伊藤 舜介・田村 利武・松本 太郎

On the Fucosterol of some Brown Algae

By Shunsuke ITO
Toshitake TAMURA
Taro MATSUMOTO

Sterol of the brown algae (*Phaeophyceae*), *Underia pennatifida*, *Laminaria angustata*, *Laminaria japonica*, *Padina arborescens*, *Costaria costata* and *Heterochordaria abietina* contains predominantly fucosterol, which is easily obtainable in a pure state by recrystallization of the unsaponifiable matters.

1. 緒 言

褐藻のステリンに関する研究は Heilbron ら¹⁾によつて褐藻の一種 *Fucus vesiculosus* からフコステリンが単離され、その構造は $\Delta^5, 24(28)$ スチグマスタジエノール $C_{29}H_{48}O$ と報告されている。白浜氏もエゾインゲなどの褐藻から特殊なステリンを発見しペルベステリンと名付けている²⁾が、このステリンおよび誘導体の性状がフコステリンおよび誘導体の性状に酷似していることを報告している。またこのステリンが紫外部吸収スペクトルの極大吸収を示すことを併記している。金田氏³⁾はオホパモクのステリンを分離し、これがフコステリンあるいはペルベステリンに一致することを認めている。

以上のような研究が報告されているが著者らは今回上記文献に見られるコンブ科あるいはホンダワラ科の試料のみならずアミジグサ科およびモズク科の褐藻をも含めて未だ研究されていない褐藻数種すなわちワカメ、三石コンブ、マコンブ、スジメ、ウミウチワおよびマツモについてそれらのステリン成分を研究した処、いづれも融点、旋光度およびそれらの誘導体の性状はフコステリンおよびスチグマスタノールの性状あるいはペルベステリンのそれらに一致している。

ペルベステリンは紫外部吸収を示すとされているが、粗製のステリンが紫外部吸収スペクトルを示すことはその試料中に共役ジエンステリンが混在するか、あるいはステリンが酸化されやすい条件で製取された場合にしばしば見られる⁴⁾。

今回著者らの分離したステリンはいずれも紫外部吸収スペクトル (220~350 $m\mu$) は認められない。したがつ

てペルベステリンが共役ジエン型の紫外部吸収を示すとの報告は主成分をなすステリンの吸収とは考えられない。

さらに今回分離したステリンの酢酸エステル赤外部吸収スペクトル測定および過安息香酸法による二重結合数測定の結果より、このステリンは $\Delta^5, 24(28)$ と認められフコステリンに一致すると考えられる。よつて上記試料の褐藻にはフコステリンを含み、フコステリンはコンブ科およびホンダワラ科以外の褐藻にも広く主成分として存在することがわかつた。

今回得られたステリンおよびそれらの誘導体の性状は第 1 表に示すとおりである。

2. 実 験

1) ワカメ (*Undaria pennatifida* Surigar)

風乾せるワカメをさらに乾燥器にて 105°C 内外に加熱して乾燥物 4.1 kg を得、これを大型ソックスレー抽出器にてエーテル抽出して青黒色の常温にて結晶を交えた液状脂肪性物質 25 g (乾燥試料に対して 0.62%) を得る。その性状はつぎのとおりである。

d_{20}^4 0.9677, n_D^{20} 1.4761, 酸価 20.3,
鹼化価 200.5, 沃素価 (Wijs 法) 97.4

この脂肪性物質は水酸化カリウム-エチルアルコールにて加熱還流して鹼化後エーテル抽出すると結晶を交えた褐色粘稠液状の不鹼化物 3.1 g (脂肪性物質に対して 12.4%) を与える。

この不鹼物をメチルアルコールで処理して不溶性の粘質物質を除き、さらにアセトンに難溶性の物質 (A) を除去してメチルアルコールより再結晶すると針状結晶

第 1 表

	ステリン		エステル		安息香酸エステル	
	遊離ステリン mp (°C)	$[\alpha]_D$	酢酸エステル mp (°C)	$[\alpha]_D$	mp (°C)	$[\alpha]_D$
ワカメ	124	-40°	118	-43°	121	-17°
三石コンブ	124~125	-39°	119~120	-42°	120	-17°
マコンブ	124~125	-38°	119~120	-42°	120	-17°
ウミウチワ	124	-39°	119	-44°	121	-17°
スジメ	124~125	-40°	118~119	-42°	121	-16°
マツモ	124~125	-39°	119~120	-42°	120~121	-18°
ペルベステリン ²⁾	122	-39.6°	118.5	-44.1°	114	-16°
フコステリン ¹⁾	124	-38.4°	118~119	-43.9°	120	

	スタノール		酢酸エステル		安息香酸エステル		ジニトロ安息香酸 エステル	
	mp (°C)	$[\alpha]_D$	mp (°C)	$[\alpha]_D$	mp (°C)	$[\alpha]_D$	mp (°C)	$[\alpha]_D$
ワカメ	144~145	+26°	138	+14°	173		215	+13°
三石コンブ			136~137	+14°				
ペルベステリン ²⁾								
フコステリン ¹⁾	145	+25°	138	+14°	173			

今回測定 of 融点 は未補正, 旋光度 はクロロホルム溶液

1.4 g が得られ mp 124°C, $[\alpha]_D = -40^\circ$ を示す. この結果をさらにアセトンおよびクロロホルム-エチルアルコールより再結晶しても融点に変化がない. この結晶は Liebermann 反応, Liebermann-Burchard 反応および Salkowski 反応を示し, ジギトニンにより 90% エチルアルコール不溶性沈澱を定量的に生ずる. さらにそのエチルアルコール溶液の紫外吸収スペクトル (220~350 μ , 以下同様) は極大吸収を示さない.

分析 実測値 C 83.97%, H 12.01%

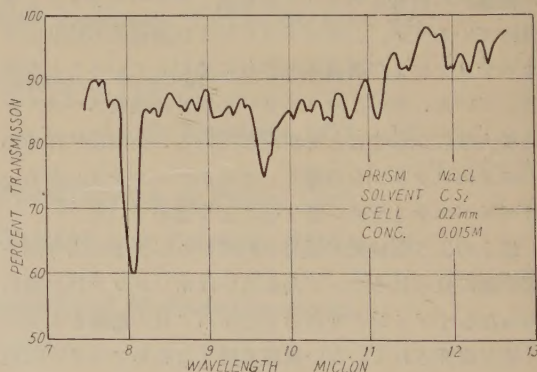
$C_{29}H_{46}O$ としての計算値 C 84.39%, H 11.72%

分子量 (Rast 法) 415 ($C_{29}H_{48}O$ としての計算値 412.7), 過安息香酸法による二重結合数 1.9.

つぎにこの結晶 (ステリン) 0.6 g を無水酢酸 6 cc と砂皿上に加熱還流してステリン酢酸エステルを製し, アセトン-メチルアルコールから再結晶すると融点 118°C, $[\alpha]_D = -43^\circ$ の針状結晶 0.5 g が得られる. 鹼化価 123.0 ($C_{31}H_{50}O_2$ としての計算値 123.4).

このステリン酢酸エステルの二硫化炭素溶液での赤外部吸収スペクトルは第 1 図に示すとおりである.

つぎに前記ステリン 0.15 g にピリジン中で塩化ベンゾイルを 70°C 内外で作用して得られる安息香酸エステルはアセトン-メチルアルコールから再結晶して mp 121°C, $[\alpha]_D = -17^\circ$ を示す針状結晶 (0.1 g) である.



第 1 図

つぎに前記ステリン酢酸エステル 0.2 g を酢酸溶液で酸化白金触媒を用いて水素添加し, 生成物 (スタノール酢酸エステル) をメチルアルコールから再結晶すると板状結晶 0.15 g が得られる. この結晶は Liebermann-Burchard 反応を示さない. mp 138°C, $[\alpha]_D = +14^\circ$

この結晶はダイズ油不飽和物より作つた純スチグマスタノール酢酸エステル (mp 137°C) と混融しても融点降下しない.

分析

実測値 C 81.77%, H 12.02%

$C_{31}H_{54}O_2$ としての計算値 C 81.16%, H 11.87%

分子量 (Rast 法) 456 ($C_{31}H_{54}O_2$ としての計算値 458.7)

このスタノール酢酸エステル 80 mg を鹼化して得られる生成物 (スタノール) はメチルアルコールから再結晶すると板状結晶 (50 mg) で mp $144^{\circ}\sim 145^{\circ}C$, $[\alpha]_D = +26^{\circ}$ を示す。このスタノールは純スチグマスタノール (mp $145^{\circ}C$) と混融しても融点降下しない。

つぎにスタノールにピリジン中で塩化ベンゾイルを作用させて得られるスタノール安息香酸エステルはベンゼン・エチルアルコールから再結晶して mp $137^{\circ}C$ を示す。また同様に 3, 5-ジニトロ塩化ベンゾイルを作用し得られるスタノール-3,5-ジニトロ安息香酸エステルはベンゼン・エチルアルコールから再結晶して mp $215^{\circ}C$, $[\alpha]_D = +13^{\circ}$ を示す。

2) 三石コンブ (*Laminaria angustata* Kjellmann)

風乾した試料 10.3 kg をさらに乾燥器にて $105^{\circ}C$ 内外で乾燥して乾燥物 7.2 kg を得、これを粉碎してベンゼンにて抽出するとコンブ臭強い黒褐色粘稠脂肪性物質 30 g (乾燥試料に対して 0.4%) が得られる。その性状はつぎのとおりである。

α^{30}_D 0.9610, n^{30}_D 1.4788, 酸価 33.3

鹼化価 183.4, ヨウ素価 (Wijs 法) 74.9

この脂肪性物質より鹼化して得られる不鹼化物は橙褐色の粘稠物質である。収量 50 g (脂肪性物質に対して 17.0%)。

この不鹼化物はメチルアルコールにて処理して難溶性の粘着性物質を除去し、メチルアルコールにて再結晶を繰返えすと mp $126^{\circ}\sim 127^{\circ}C$ の結晶 (10 mg) となり、さらに再結晶を行うと融点は上昇すると認められるが試料が微量で再結晶を続けられない。この結晶を除いた母液より得られる第 2 結晶は mp $124^{\circ}\sim 125^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -39^{\circ}$ でさらにアセトン、クロロホルム・エチルアルコールから再結晶しても融点は変らない。この結晶は Liebermann-Burchard 反応は陽性で前記ワカメから得たステリンと混融しても融点降下しない。またそのエチルアルコール溶液は紫外部吸収極大 ($220\sim 350\text{ m}\mu$) を示さない。

つぎに無水酢酸と作用して製したステリン酢酸エステルは mp $119^{\circ}\sim 120^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -42^{\circ}$, 鹼化価 122.3, 分子量 (Rast 法) 458 を示す。

分析 実測値 C 82.11%, H 11.25%

$C_{31}H_{50}O_2$ としての計算値 C 81.88%, H 11.08%

つぎに前記結晶ピリジン中で塩化ベンゾイルを作用して製した安息香酸エステルは mp $120^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -17^{\circ}$

を示す。

また前記同様にステリン酢酸エステルから水素添加して製したスタノール酢酸エステルは mp $136^{\circ}\sim 137^{\circ}C$, $[\alpha]_D = +14^{\circ}$ の板状結晶でこれは純スチグマスタノール酢酸エステルおよび前記ワカメよりのスタノール酢酸エステルとそれぞれ混融しても融点降下しない。

このスタノール酢酸エステルを鹼化して得られるスタノールは mp $137^{\circ}C$ を示す。

3) マコンブ (*Laminaria japonica* Areschoug)

風乾試料 4.2 kg より加熱 ($105^{\circ}C$) 乾燥物 2.9 kg を得て、これをベンゼン抽出によりコンブ臭強い黒褐色粘稠な脂肪性物質 27.5 g (乾燥試料に対して 1.0%) が得られる。その性状はつぎのとおりである。

d^{30}_4 0.9682, n^{30}_D 1.4768, 酸価 26.4

ヨウ素価 (Wijs 法) 70.5, 不鹼化物 15.0

常法によつて得られる不鹼化物 3.8 g よりメチルアルコールによる分別結晶で mp $124^{\circ}\sim 125^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -38$ の針状結晶 0.5 g が得られる。この結晶のエチルアルコール溶液は紫外部吸収極大を示さない。このものの酢酸エステルは mp $119^{\circ}\sim 120^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -42^{\circ}$ の針状結晶であり、また安息香酸エステルは mp $120^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -17^{\circ}$ でこれらは前記ワカメより得られたステリン、ステリン酢酸エステルおよびステリン安息香酸エステルと混融しても融点降下しない。

4) ウミウチワ (*Padina arborescens* Holmes)

九州にて採取された試料の乾燥物 1.5 kg より黒褐色半固状のエーテル抽出物 7.5 g (乾燥試料に対して 0.5%) が得られる。鹼化価 123.4, ヨウ素価 (Wijs 法) 101.1

この脂肪性物質より不鹼化物 0.9 g (脂肪性物質に対して 12.0%) が得られ、これをメチルアルコールから再結晶して針状結晶 0.2 g が得られる。mp $124^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -39^{\circ}$ この結晶は紫外部吸収極大を示さない。

この結晶の酢酸エステルは mp $119^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -44^{\circ}$ の針状結晶 (0.15 g) で、また安息香酸エステルは mp $121^{\circ}C$, $[\alpha]_D = -17^{\circ}$ の針状結晶であり、これらは前記ワカメよりのステリン、ステリン酢酸エステルおよびステリン安息香酸エステルとそれぞれ混融しても融点降下しない。

5) スジメ (*Costaria costata* Grav)

乾燥試料 1 kg よりエーテル抽出脂肪性物質 4 g (乾燥試料に対して 0.4%) を得、これを鹼化して 13% の不鹼化物を得る。不鹼化物はメチルアルコールより再結

晶して mp $124^{\circ}\sim 125^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D = -40^{\circ}$ の針状結晶となり、この結晶のエチルアルコール溶液は紫外部吸収極大を示さない。このもの酢酸エステルは mp $118\sim 119$, $[\alpha]_D = -42^{\circ}$ の針状結晶で、安息香酸エステルは mp 121°C , $[\alpha]_D = -16^{\circ}$ である。これらは前記ワカメよりのステリン、酢酸エステルおよびステリン安息香酸エステルとそれぞれ混融しても融点降下しない。

6) マツモ (*Heterochordaria abietina* S. et G.)

乾燥試料より 0.45% の濃緑色を帯びた黒色エーテル抽出物が得られ、これを鹼化して 98% の不鹼化物が得られる。これはメチルアルコールより再結晶して mp $124^{\circ}\sim 125^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D = -38.7^{\circ}$ の針状結晶を与える。

このものの酢酸エステルは mp $119^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D = -42.0^{\circ}$ の針状結晶である。また安息香酸エステルはメチルアルコールアセトンより再結晶して mp $120^{\circ}\sim 121^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D = -17.5^{\circ}$ の針状結晶である。

これらは前記ワカメより得られたステリン、ステリン酢酸エステルおよびステリン安息香酸エステルとそれぞれ混融しても融点降下しない。

3. 総 括

褐藻についてワカメ、三石コンブ、マコンブ (以上コンブ科)、スジメ (ホンダワラ科)、ウミウチワ (アミジグサ科) およびマツモ (モズク科) のステリンをしらべた。

ワカメのステリンは不鹼化物の再結晶によつて容易に融点一定のものが得られ、mp 124°C , $[\alpha]_D = -40^{\circ}$ を示し、そのスタノールは mp $144^{\circ}\sim 145^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D = +26^{\circ}$

を示す。

このステリンはフコステリンおよびその誘導体の性状に、スタノールはスチグマスタノールおよびその誘導体の性状に一致する。

また二重結合は 2 ケを示し、赤外部吸収スペクトル測定によりフコステリン (C_{29} , $4^5, 24^{(28)}$) と認められる。

他の 5 種の褐藻のステリンおよび誘導体の性状はワカメのそれらに一致する。

赤外部吸収スペクトル測定は日本石油株式会社中央技術研究所高橋猛夫氏の御好意によつて行つた。深甚の謝意を表す。

文 献

- 1) I. M. Heilbron, R. F. Phipers, H. R. Wright, *J. Chem. Soc.* 1572 (1934).
D. H. Coffey, I. M. Heilbron, F. S. Spring, H. R. Wright, *J. Chem. Soc.* 1205 (1935).
D. H. Coffey, I. M. Heilbron, *J. Chem. Soc.* 738 (1936).
H. B. Macphellamy, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1732 (1942).
D. H. Hey, J. Honeyman, W. J. Peal, *J. Chem. Soc.* 2881 (1950).
W. Bergmann, M. Klosty, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2935 (1951).
- 2) 白浜 潔, 農化 **11**, 980 (1935); **12**, 521 (1936).
- 3) 金田尙志, 日水産 **17**, 230 (1952).
- 4) 松本太郎, 和井内徹, 三宅惟睦, 日化 **76**, 1057 (1955).

ヨモギ葉の脂肪性物質中の不鹼化物について

(1955 年 11 月 2 日受理)

松 本 太 郎 新 谷 勲

On the Unsaponifiable Matters in the Leaf-lipid of *Artemisia vulgaris* L.

By Taro MATSUMOTO

Isao NIIYA

β -sitosterol has been separated from the leaf-lipid of *Artemisia vulgaris* by the digitonide of its unsaponifiable matters, and tetracosanol by the urea-adducts.

1. 緒 言

ホーレン草¹⁾およびムラサキウマゴヤシ²⁾にはスピナステリン類が存在することが知られている。 α -スピナステリンは茶葉にも含まれていることが著者の一人(松本)および共同研究者によつて報告された³⁾。水生植物の淡水産藻にはシトステリン⁴⁾およびコンドリラステリン⁵⁾が知られている。淡水藻についても著者の一人(松本)および共同研究者はスチグマステリン⁶⁾の存在を新たに発表した。以上のように植物の葉部より得られる脂肪性物質中のステリン成分の研究があるが、このほかサナギおよびイナゴよりそれぞれボンビセステリン⁷⁾およびイナゴステリン⁸⁾の存在が発表されている。しかしこれらのステリンはいずれもシトステリンと認められるので食物のクワの葉やイネなどにシトステリンが存在すると推測される。

このほかの植物葉部のステリンについては知られていないので、著者らは今回ヨモギのステリン成分を検討した。β-シトステリンと認められるステリンを単離することができた。またステリン以外の成分としてテトラコサノールの存在を認めた。これらの性状および誘導体の性状を文献のそれらと比較すると第1表および第2表のとおりである。

第 1 表

	ステリン		酢酸エステル		安息香酸 エステル mp (°C)
	mp (°C)	[α] _D	mp (°C)	[α] _D	
ヨモギ葉の ステリン*	139~ 140	-40°	125~ 126	-43°	142~143
β-シトステ リン ⁹⁾	136~ 137	-36.6°	125~ 126	-41.0°	145

第 2 表

	mp (°C)	酢酸エステル mp (°C)
ヨモギ葉のアルコール*	74~75	57~60
テトラコサノール	74.8	

* mp は未補正, 旋光度測定はクロロホルム溶液。

2. 実 験

試料に用いたヨモギ *Artemisia vulgaris* L. は滋賀県産のもので、葉部を 130°C 付近に加熱乾燥し叩解して薬用モグサを製取する際の残部である。

この風選試料 1.58 kg をエーテル抽出して緑黒色固状の脂肪性物質 57 g (試料に対して 3.7%) を得る。その性状はつぎのとおりである。

鹼化価 87.3, 沃素価 (Wijs 法) 116.0,
不鹼化物 35.4%

この脂肪性物質を水酸化カリウム・エチルアルコールにて鹼化してエーテル抽出すると濃褐色固状の不鹼化物 61.8 g が得られる。その性状はつぎのとおりである。

mp 46°~52°C, 沃素価 141.0, アセチル価 112.7,
アセチル化物の mp 40°~46°C

この不鹼化物のエチルアルコール溶液の紫外部吸収スペクトルは 260 mμ および 280 mμ にわずかに極大吸収 (比吸収係数 (g/l) k_{260} 0.72, k_{280} 1.37) を示すのみである。

不鹼化物 16 g を 1 l の熱メチルアルコールにて処理して不溶性の茶褐色粘稠物質 8.8 g を除去した可溶部は冷却すると白色粉末状物質 1.2 g (A) (mp 67°~73°C) を与える。

さらにこの物質を除いたメチルアルコール溶液に尿素 170 g を加えて常温で 1 時間攪拌して生ずる尿素付加物 (B) を除いて、その母液より粘稠物質 5.5 g を集取する。

β-シトステリン

この粘稠物質は 90% エチルアルコールに溶かして、これに 1% ジギトニン・エチルアルコール (90%) を加えると不溶性の沈殿 (粘稠物質に対して 24.9%) が得られる。このジギトニドが β-シトステリンのジギトニン付加物とするとステリン含有量は粘稠物質に対して 7.05%, 不鹼化物に対して 2.31% となる。

このジギトニドを無水酢酸と砂浴上に 1 時間微沸騰してアセチル化すると、その生成物は mp 104°~108°C, 収量 160 mg のステリン酢酸エステルである。これをメチルアルコールより再結晶を繰返すと融点は一定し、さらに媒溶をアセトンに変えて再結晶しても融点に変化がなく、またその結晶母液を濃縮して得られる第 2 結晶も同じ融点を示す。

mp 125°~126°C, $[\alpha]_D = -43^\circ$, 鹼化価 124.1 ($C_{31}H_{52}O_2$ としての計算値 122.8)

このステリン酢酸エステルを水酸化カリウム・エチルアルコールにて鹼化し生成物をエチルアルコールから再結晶すると mp 139°~140°C, $[\alpha]_D = -40^\circ$, 分子量 (Rast 法) 420 ($C_{29}H_{50}O$ としての計算値 414.7) のリン片状結晶が得られる。

このステリンにピリジン中で塩化ベンゾイルを作用させて製した安息香酸エステルはエチルアルコールより再結晶して mp 142°~143°C を示す。

つぎに遊離ステリン (11 mg) のエーテル溶液に酸化白金触媒を用いて常温で 6 時間水素添加を行い、生成物をエチルアルコールから再結晶すると mp 142°~143°C のリン片状結晶が得られる。これは大豆油不鹼化物より得られた純スチグマスタノールと混融しても融点降下しない。

テトラコサノール

前記不鹼化物のメチルアルコール溶液から得られた粉末状物質 (A) およびその母液から得られた尿素付加物 (B) の熱湯より分解して生ずる尿素付加体部を合せてアセトン・メチルアルコールから反覆再結晶すると mp 74°~75°C の白色粉末状結晶 0.85 g が得られる。これは純テトラコサノールと混融しても融点降下しない。この結晶を無水酢酸と砂皿上微沸騰して製した酢酸エステルは mp 57°~60°C, 鹼化価 139.4 ($C_{26}H_{52}O_2$ としての計算値 141.5) となる。

3. 総 括

ヨモギ *Artemisia vulgaris* L. の葉部脂肪性物質中の不鹼化物結晶成分をジギトニドとして分別して β-シトステリンと認められるステリンを分離した。また不鹼化物結晶部の尿素付加物よりテトラコサノールと認められるアルコールを分離した。

文 献

- 1) M. C. Hart, F. W. Heyl, *J. Biol. Chem.* **95**, 311 (1932).
- 2) E. Fernholz, M. L. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2467 (1939).
- 3) 松本太郎, 和井内徹, 三宅惟睦, 日化 **76**, 1057 (1955).
- 4) P. W. Caster, I. M. Heilbron, B. Lythgoe, *Proc. Roy. Soc. (London)* **B 128**, 82 (1939).
- 5) W. Bergmann, R. Feeney, *J. Org. Chem.* **15**, 812 (1950).
- 6) 松本太郎, 平井長一郎, 日化 **76**, 830 (1955).
- 7) Menozzi, Moreschi, *Atti. R. Accad. dei Lincei, Roma* [5] **17**, 195 (1908).
- 8) 川崎近太郎, 薬学 **56**, 458 (1936).
- 9) E. S. Wallis, P. N. Chakravorty, *J. Org. Chem.* **2**, 335 (1938).

酸化エチレン縮合体に関する研究

(第 2 報)

ヒドロキシエチルセルローズ (1)

(1955 年 11 月 10 日受理)

池 村 糺*

Studies on the Condensation Products of Ethylene oxide (2)

Hydroxyethyl cellulose (1)

By Tadashi IKEMURA

The author examined the reactions between ethylene oxide and alkali cellulose in order to prepare the hydroxycellulose, and the following conditions of the reaction, such as (1) temperature, (2) time, (3) pressure in the air-tight closed vessel, (4) moles of ethylene oxide used, and (5) the kinds of organic solvents were observed. The reaction was in the liquid phase with constant stirring.

Their results are briefly summarised as follows:

- (1) When the larger quantities of the solvent are used, the reaction velocity becomes slower, and when smaller solvent quantities are used, the reaction velocity becomes fast, so the author utilized intermediate quantities of solvents, that is 50 cc of solvent for three to six grams of the sample. As for solvents, benzene is the best among carbon tetrachloride, xylene, toluene, and benzene.
- (2) The pressure change in the closed vessel was tested by a mercury manometer so as to control the reaction. In general, when the reaction proceeds smoothly, the pressure in the vessel decreases. The author obtained data to get good yield of the hydroxyethyl cellulose by comparing the pressure difference and temperature. The reaction velocities at several temperatures, namely, 20°C, 30°, 40°, and 50°C were examined. Among them, 30°C was the best.
- (3) He also examined the reactions in the open vessel, but the results were not as those of the closed vessel.

Stirring of the reaction mixture is also effective to obtain good yield of hydroxyethyl cellulose, as ascertained by comparative test. The content of the hydroxycellulose foamed by the reaction was examined by the Morgan's analytical method.

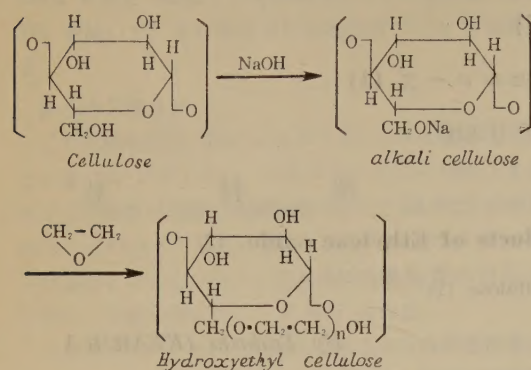
1. 緒 言

前報^{1),2),3)}で酸化エチレンの重合反応と更に高級アルコール、油脂類との縮合反応を行い、この反応の状態及び反応生成物の諸性質について述べたが、本報では酸化エチレンとアルカリ繊維素との縮合により生成するヒドロキシエチル繊維素 (H. E. C.) の合成を行つた結果に就いて報告する⁴⁾。H. E. C. は 1920 年 Hubert⁵⁾氏が発見して以来、その製法及び応用に関する多くの特許^{6),7)}が提出されているが、その詳細な報告は殆んどないようである。H. E. C. は水又はアルカリ溶液に可溶の繊維素誘導体で繊維素のグルコース単位に存在する水酸基をヒドロキシエチル基 即ち $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ 基で置換し

たエーテル型の化合物である。本品は米国に於いて近時特に注目され織物仕上剤、フィラメント、シート、顔料結合剤、合成樹脂、塗料、紙の仕上剤等、広範囲に亘つて用途が見出されて居る。表題の酸化エチレン縮合体に関する研究の一環として著者は本報で H. E. C. の製法及び性質につきその基礎的実験の試料を得るため研究を行つた結果に就き報告する。ヒドロキシエチルセルローズの製法には酸化エチレンをガス状でアルカリ繊維と反応させる気相反応⁸⁾と、有機溶剤を用いて反応させる液相反応の二つの方法があるが、この報告は後者の方法により行い、溶剤としてベンゼン、四塩化炭素、トルエン及びキシレンを使つて縮合の際の反応温度、反応時間、反応圧力、所要酸化エチレンのモル数等の諸因子の影響につ

* 工学部工業化学科有機合成研究室

き実験した結果につき述べる。本法は次の反応式に依つて行はれる。



2. 実験法

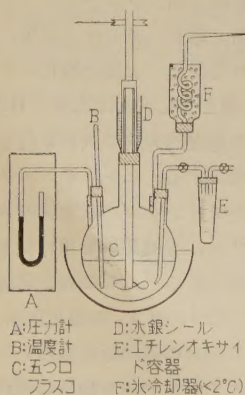
1. 酸化エチレン、アルカリ繊維素の製造

a) 酸化エチレン：日本曹達 K. K. の御好意により提供を受けたボンベ入りの酸化エチレンを氷冷液化して使用。

b) アルカリ繊維素：市販脱脂綿を試料とし、最純の NaOH を用い 18% NaOH 水溶液に常温で 3 時間浸漬、浸漬アルカリ液の過剰をフィルタープレスで压榨後、原試料の重量の 3 倍とする。本品は繊維素 15%、NaOH 30%、H₂O 55% で、これを 4 時間粉碎、一昼夜老成後反応に使用する。

2. アルカリ・セルロースのエーテル化及びその精製

酸化エチレンとアルカリ繊維素との液相縮合反応には常圧法、加圧法、気相重合法が考えられるが本研究は、常圧及び加圧法によつた。溶剤にはベンゼン、四塩化炭素、トルエン、キシレン等を使用、反応装置は第 3 図のようなものを使用して実験した。



第 3 図 エーテル化装置

五ツロフラスコ C 中に調製したアルカリ繊維素を溶媒と共に混入し、ボンベより氷冷液化して得た酸化エチレンを E に入れて置いてコックを調節しつつ酸化エチレンを導入する。A は反応容器中の圧力の増減を読むための水銀圧力計、B は反応温度測定用の温度計、D は気密用水銀シール、F は還流冷却器で氷片を詰めてある。

a) 溶剤の量：試料 3~6 g に対し、酸化エチレンのモル数を 1, 1.5, 2, 3 の割に使用したが、酸化エチレンが溶媒に溶けるため、量を多くすると反応が遅くなり、逆にその量を少くすると反応が速くなる。予備実験に依りこれらの関係を観察して適量は 50 cc 附近なるを知りこの量を溶剤量の標準として実験を行つた。

b) 反応温度：20, 30, 40, 50°C の各温度に於て行つた。

c) 圧力：密閉容器中に於けるこの反応は反応が進行するに従つて器中の圧力が低下するのでこれを圧力計 A で読む。実験では或る酸化エチレンのモル数を使用するときの各温度に於ける圧力の読みと時間の関係をグラフに書きこれより最適反応温度を求める方法を用いた。

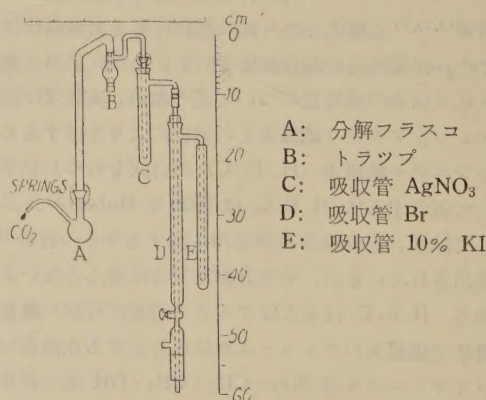
d) 精製法：反応生成物を攪拌しつつ pH 5.8~7.0 になるように醋酸メタノールを加え、90~99% メタノールで繰返し洗滌する。エーテル化度の高い生成物はメタノールに膨潤溶解する性質がある為エタノール、アセトン混合液で洗滌した。

3. 分析 法

a) エーテル基の分析

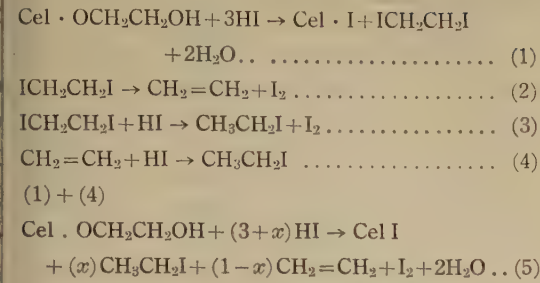
Paul W. Morgan⁹⁾ 氏の方法に従つて行つた。

50°C で数時間真空乾燥した H. E. C. を約 0.1 g 精秤してフラスコ A 中に Henger 沸騰石と 10 cc の沃化水素酸と共に入れ、徐々に加熱分解すると次式に従つてエ



第 4 図 エーテル基分析装置

チレンと沃化エチルガスが発生する。



但し x は 1 より小さい変数である。

前者 $\text{CH}_2=\text{OH}_2$ を D 中の臭素水に吸収せしめて、1% 鹼粉を指示薬とし $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.05 N 溶液で滴定して盲験との差から減少した臭素の量を定量し、後者 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ は C 吸収管中の AgNO_3 溶液に吸収させて AgI の沈澱を生ぜしめ、 NH_4SCN 溶液で滴定して前後の AgNO_3 量を知る。かくして C_2H_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ の量を求め次式により H. E. C. 中のエーテル基の結合量を算出した。

$$\begin{aligned} a &= \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 消費量} \times 0.05 \times 2.203}{\text{H. E. C. の重量}} \\ b &= \frac{\text{NH}_4\text{SCN の消費量} \times 0.05 \times 4.405}{\text{H. E. C. の重量}} \end{aligned}$$

試料に含有されるエーテル基の重量 % W は

$$W = a + b$$

b) 粘 度

高粘度試料の粘度は落球式によつて 1% 水溶液で測定し、中粘度及び低粘度の試料の粘度は毛細管法によつて 2% 水溶液で測定する。

c) 表面張力

7% NaOH 水溶液中にて Du Nouy の表面張力計で測定した。

3. 実験結果並びに考察

1. 酸化エチレン使用量、反応温度、時間及び溶媒の影響

既述の実験方法及び Morgan 氏法に依るエーテル化度測定を上記の三つの因子に就き検討して見た。

第 8 表の結果から見ると試料 1 モルに対し酸化エチレン 3 モル、反応温度 40°C 、6 時間、溶剤にベンゼンを用いた場合実験番号 71 のエーテル化度が最高の値を示した。

次に溶媒として四塩化炭素とキシレンを使用し酸化エチレンのモル数は 3 モルとして反応湿度を 10° 、 25° 、 20° 、 30° 、 40° 、 50°C とし、反応時間 8、9、10 時間とした場合、実験番号 75、77 がエーテル化度が高値を示した。

次にベンゼンと四塩化炭素 (第 9 表) を溶剤としてアルカリ繊維素を 5g 取り、反応時間を 6 時間にして内容を

第 8 表 エーテル化反応

実験番号	使用酸化エチレンのモル数	溶媒種類	媒用量 g	反応温度 $^\circ\text{C}$	反応時間 時	分 析 結 果		
						C_2H_4 として の $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ として の $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ %	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 合 計 %
64	0.5	ベンゼン	50	40	4	1.444	0	1.444
65	0.5	"	"	"	"	0.714	1.451	2.165
66	0.5	"	"	"	6	0.714	2.482	3.165
67	1.0	"	"	30	4	1.812	7.101	8.913
68	1.0	"	"	40	"	1.466	3.433	4.904
69	2.0	トルエン	"	55	6	0.835	1.820	2.655
70	3.0	トルエン	"	"	4	1.914	1.095	3.004
71	3.0	ベンゼン	"	40	6	4.276	5.713	9.989
72	3	四塩化炭素	"	10	10	1.564	1.887	3.451
73	"	"	"	20	"	0.922	2.701	3.623
74	"	"	"	25	"	2.341	2.907	5.248
75	"	"	"	30	"	1.953	7.698	9.651
76	"	"	"	40	"	2.020	5.021	7.042
77	"	キシレン	"	30	8	1.725	7.028	8.753
78	"	"	"	40	9	2.564	3.976	6.542
79	"	"	"	50	9	3.247	3.987	7.234

第 9 表 エーテル化反応 (攪拌と静置)

実験 番号	使用酸化 エチレン のモル数	溶 媒		反応温度 °C	反応時間 時	装 置	表面張力 dyne/cm	粘 度 g/cm. sec
		種 類	用 量 g					
80	1	ベンゼン	50	20	6	攪 拌	67.21	0.05875
81	2	"	"	"	"	"	60.51	0.05251
82	3	"	"	"	"	"	59.03	0.04533
83	1	"	"	30	"	"	62.48	0.05361
84	2	"	"	"	"	"	61.45	0.03101
85	3	"	"	"	"	"	53.30	0.03128
86	1	"	"	20	"	静 置	69.72	0.05921
87	2	"	"	"	"	"	62.45	0.05634
88	3	"	"	"	"	"	58.75	0.05423
89	1	"	"	30	"	"	69.21	0.06247
90	2	"	"	"	"	"	67.95	0.06118
91	3	"	"	"	"	"	58.69	0.04449
92	1	四塩化炭素	"	20	"	攪 拌	68.25	0.06522
93	2	"	"	"	"	"	63.86	0.03453
94	3	"	"	"	"	"	60.01	0.08534
95	1	"	"	30	"	"	62.12	0.04133
96	2	"	"	"	"	"	58.54	0.03643
97	3	"	"	"	"	"	54.28	0.02854
98	1	"	"	20	"	静 置	62.71	0.06246
99	2	"	"	"	"	"	60.99	0.06051
100	3	"	"	"	"	"	58.21	0.04921
101	1	"	"	30	"	"	62.52	0.06127
102	2	"	"	"	"	"	59.21	0.06045
103	3	"	"	"	"	"	55.35	0.04095

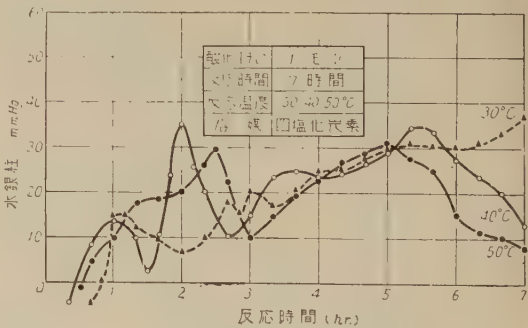
攪拌した場合と静置した場合の反応生成物に就き表面張力及び粘度を測定比較して見た。

試料に対し酸化エチレンは夫々 1, 2, 3 モル, 反応湿度は各々 20°C である。

この第 9 表の結果から見ると溶剤は四塩化炭素よりベンゼン, 反応温度は 20°C とでは 30°C, 酸化エチレン量は夫々 1 モル, 2, 3 モルのうちでは 3 モル, 内容は攪拌した方が表面張力も粘度も一般に低い結果を得ている。

2. 圧力による影響

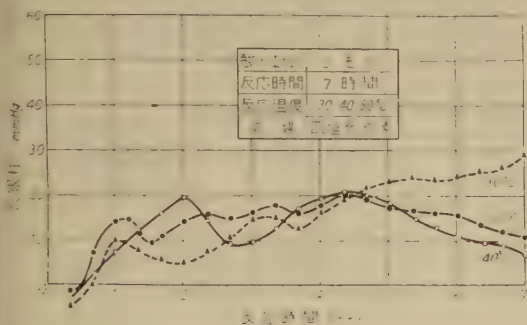
酸化エチレンとアルカリ繊維素とを密閉容器中で反応すると, 反応の進むに従つて器内の圧力が低下する。依てこの圧力低下の状態は反応進行の 1 つの指標となるので, この変化を測つて反応に最適の温度を求める事も試みた。酸化エチレンは夫々 1, 2 モルと一定にして温度を 30, 40, 50°C の各温度に於ける圧力と反応温度との関係を求めて見たところこの反応では 30°C が最適温度と思はれる。これらの関係を示したのが第 5 図内至第 6



第 5 図 反応器中の圧力変化

図であつて, 第 5 図を見ると酸化エチレン 1 モルの場合は反応 2 時間口では反応温度 40°C のものが反応旺盛で, 以後 2.5 時間頃から 5 時間位までは各温度とも殆んど変りなく平均した割合で反応する。然し反応温度 50°C のものは 5 時間過ぎより反応は急激に低下し, 40°C のものも同じような経過をたどるに反し, 40°C のものは

却つて反応が進行することを示している。第 6 図では酸化エチレンの 2 モルの場合の結果であつて第 5 図の場合と較して見ると温度の影響が明瞭に現はれなかつたが 30°, 40°, 50°C のうちでは 30°C が最も良好の様である。



第 6 図 反応器中の圧力変化

4. 総 括

ヒドロキシエチル繊維素の製法の一つとして酸化エチレンとアルカリ繊維素とを液相で反応せしめる場合の反応温度、時間、密閉器内の圧力、酸化エチレン用量、内容の攪拌、有機溶剤の種類等に就きこれらの影響を観察した。

- 1) 溶媒の量は、之が多いと反応が鈍く、又反対に少いと反応の進行が速や過ぎて種々の不都合を生じるためここについて調べた結果試料 3~6g に対し、50 cc を標準とするのが適當である。溶剤はベンゼン、トルエン、キシレン四塩化炭素のうちではベンゼンが最適と考えられる。
- 2) 密閉器中でこの反応を行うと反応が進行するにしたがつて器内の圧力が変化するので、この変化を利用して

試料と酸化エチレンとの割合を同じくした場合の 20°, 20°, 30°, 40°, 50°C の各温度に於ける最適温度を検べた結果、30°C が最適温度と推定した。

3) 反応の容器は開放型は密閉型に較べ反応が不満足であるが、同じ密閉型でも内容を攪拌した方が目的物を得るのに適している。このことは酸化エチレンの使用量、反応時間、温度等を同一条件の下で比較試験した結果、反応生成物のエーテル基の分析結果より確認した。

終りに臨み本研究を行うに当り、種々御指導御鞭撻を賜つた庄野信司博士、並びに三羽忠広博士、酸化エチレンを提供された日本曹達株式会社に深甚の謝意を表する。

(昭和 30 年 4 月 日本化学会第 8 年会にて講演)

文 献

- 1) 池村: 日本大学工学部研究所集 **12**, (昭 30)
- 2) 三羽, 池村: 日本化学会第 5 年会発表 (第 1 報)
- 3) 三羽, 池村: 日本化学会第 6 年会発表 (第 2 報)
- 4) 池村, 三羽: 日本化学会第 8 年会発表 (第 3 報)
- 5) Hubert: J. Soc. Chem. Ind. **42**, 348 A (1923)
- 6) G. P. 363, 192 (1920)
- 7) A. W. Schorger, U. S. P. 1863208 (June 14, 1932); 1914172 (June 13, 1933); 19412768 (Dec. 26, 1933)
- 8) 栗山, 白土: 工化. **56**, 210 (昭 28)
- 9) Paul. W. Morgan: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18**, 500 (1946)
- 10) W. E. Gloor, B. H. Mahalman, and R. D. Ullsich: Ind. Eng. Chem. **42**, 2050 (1950)
- 11) A. W. Schorger, M. L. Schoemaker: Ind. Eng. Chem. **29**, 114 (1937)

二硫化モリブデン粉末の潤滑性能に関する研究 (第1報)

(1955 年 6 月 20 日受理)

宮 川 治¹⁾
山 本 良 治²⁾

Properties of MoS₂ Powder as a New Lubricant. (1st report)

By Osamu MIYAGAWA
Yoshiharu YAMAMOTO

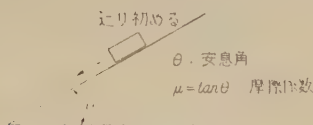
MoS₂ powder was studied in various lubricant states; namely in the dry state and oil-mixed state. Also in the dynamical condition, frictional power loss was studied by the use of MoS₂ powder.

1. 緒 言

最近二硫化モリブデン MoS₂ 粉末が、潤滑剤として特に潤滑油中に添加されて優秀なる潤滑性能を呈することが認められ、外国商品が二三輸入されて注目を惹いている。このような事情に鑑み、著者等は国産品の純度高き MoS₂ を以て研究に着手し、以下に記述するが如く、MoS₂ に関して優秀なる潤滑性能あるを認めた。

2 実験方法並びに実験装置

潤滑性能の判定として、著者等は普通に行われるが如く、安息角 θ を求めて $\mu = \tan \theta$ として静摩擦係数を求

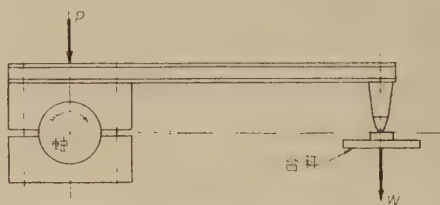


第 1 図 静摩擦の測定方法

める(第1図)ことと、動摩擦係数としては、電動機にて軸に一定の回転を与え、これにブレーキ・シューを装着させ、軸とシューとの間の摩擦を通してブレーキ・シューに伝達する回転力をバネ秤にて判定する方法をとり、これによつて動摩擦係数の増減をバネ秤にて推知せしめることとした。即ち第2図の如く回転軸とブレーキ・シューの間の摩擦係数を定めるのであるが、実際の装置は

第3図に示す如き構造を有するものである。

又測定に当つては、静摩擦係数の場合、同一条件の下に於て100回の測定を繰返して、それらの結果に就き頻度関係図を求め、それにより最大頻度の摩擦係数を求め



第 2 図 動摩擦の測定方法

た。但し安息角 θ の決定は $30'$ の精度にて実測し、頻度関係図上にプロットする時は $\pm 1^\circ$ の間隔にて分類集計する方法を採つた。

3. 実験結果

使用した MoS₂ 粉末は $0.1 \sim 0.3\mu$ 程度の粗粉末(A型と仮称)と 0.08μ 以下の微粉末(B型と仮称)の二種類である。

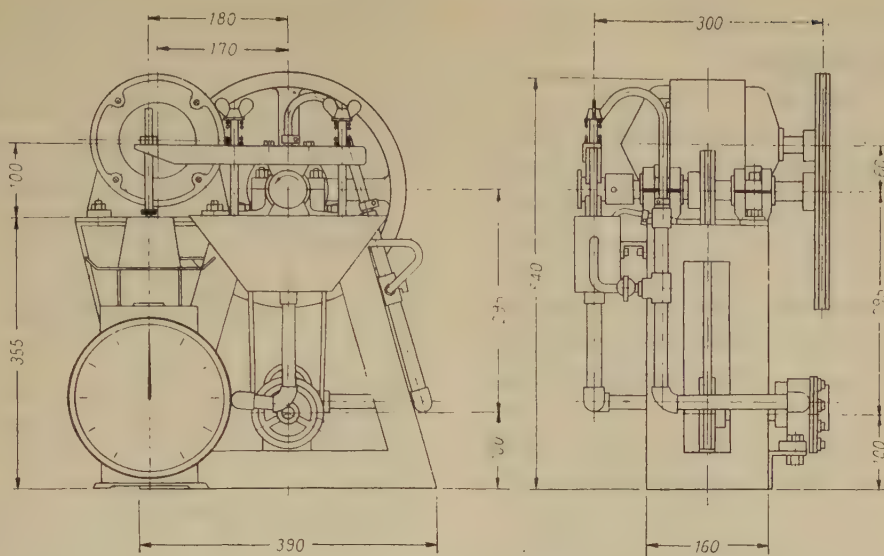
a. 静的摩擦

(1) MoS₂ の乾燥状態

軟鋼板(幅 45 mm; 厚さ 5 mm)の上に軟鋼製リング

1) 日本大学工学部機械工学科

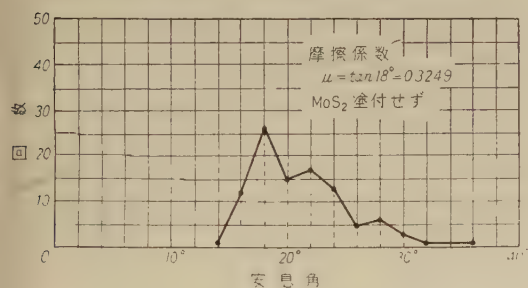
2) 同 上



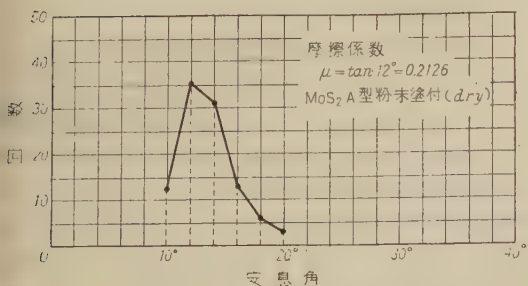
第 3 図 動摩擦の測定装置

外径 35 mm; 内径 21 mm) を載せて軟鋼板を傾斜させ、軟鋼製リングの送り出す角度を測定するに当り、 MoS_2 粉末を薄く塗付して、その影響を調べたのである。

回数は測定回数 100 回に対する出現回数

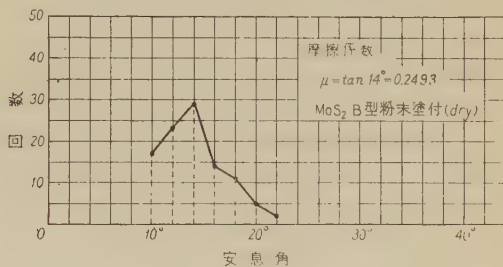


第 4 図 上仕上軟鋼面の静摩擦



第 5 図 上仕上軟鋼面の静摩擦

先ずエメリー紙 0000 番の上仕上面に就て得たる結果は、第 4~6 図に示され、明かに MoS_2 粉末によつて、著しき減摩性能のあることが認められる。この際、注目



第 6 図 上仕上軟鋼面の静摩擦

第 1 表

塗付	安息角 (°)	摩擦係数 (tan θ)	
		14°	18°
塗付せず	安息角 (°)	0.2493	0.3249
A 型 MoS_2	安息角 (°)	10°	12°
粉末	摩擦係数 (tan θ)	0.1763	0.2126
B 型 MoS_2	安息角 (°)	12°	14°
粉末	摩擦係数 (tan θ)	0.2126	0.2493

仕上面の相違による静摩擦

すべきことは、圧延黒皮面の比較的摩擦の小さること³⁾、並びに MoS_2 粉末は、上述の如き粒度にては、A 型の方が減摩性能の良好なることである。これらの事実、第 1 表に総括

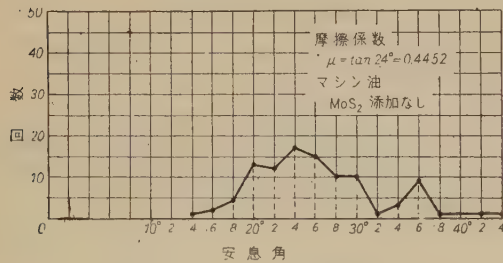
3) 薄板圧延の場合、鉄の酸化黒皮のある方が、圧延容易なることが知られている。

されたデータにより明らかに認められるものである。

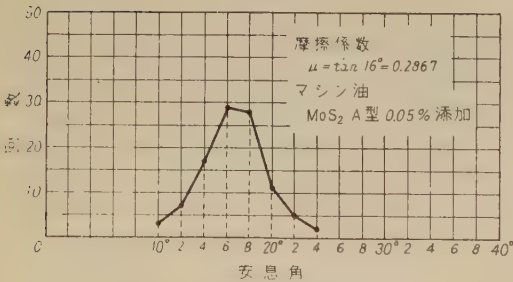
(2) 潤滑油に添加せる場合

前項と同じく、0000 番の仕上面に於て、マシン油、モーター油、スピンドル油に種々の添加量を与え、安息角を決定し、摩擦係数を統計的に求めた。今マシン油に就て 0.05%, 0.10%, 0.50%, 1.0% 添加した結果は第 7~11 図の如く示される。即ち油中に 0.05%~0.10% を添加すると、マシン油のみの場合（安息角 24°）に比較するに、摩擦係数は約 65% に減少することが知られる。但し、この場合に使用する MoS_2 粉末は、微粉末である B 型の方が寧ろその減少率は低い傾向のあることが認められる。

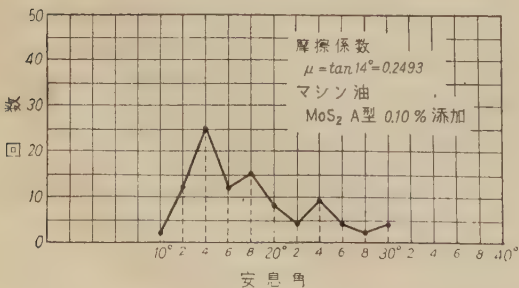
尚スピンドル油、モーター油に就ても同様な結果が得られた。それらを一括して示せば第 2 表の如くである。



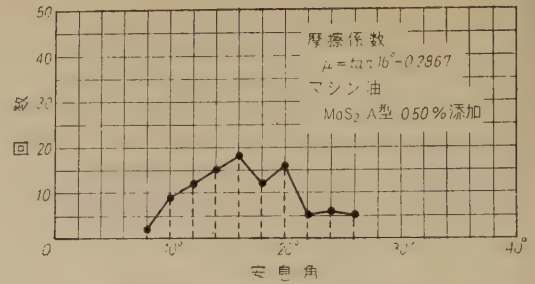
第 7 図 上仕上面の静摩擦



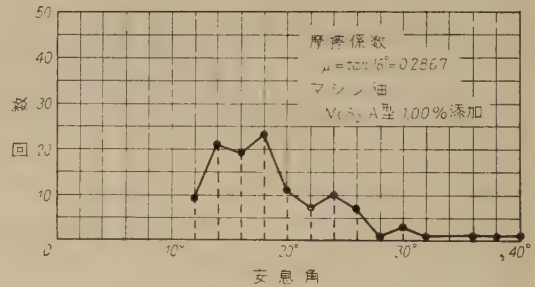
第 8 図 上仕上面の静摩擦



第 9 図 上仕上面の静摩擦



第 10 図 上仕上面の静摩擦



第 11 図 上仕上面の静摩擦

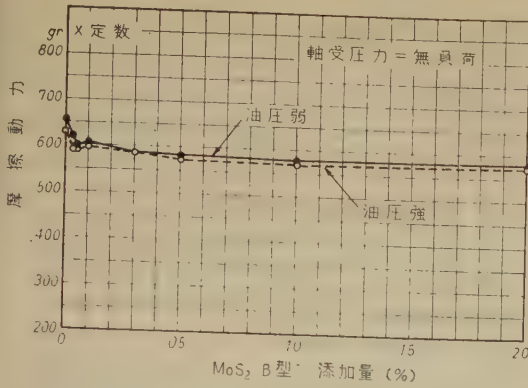
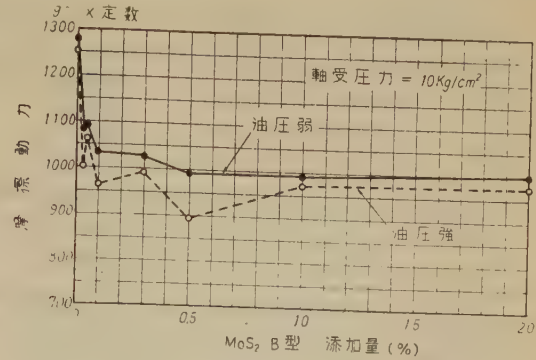
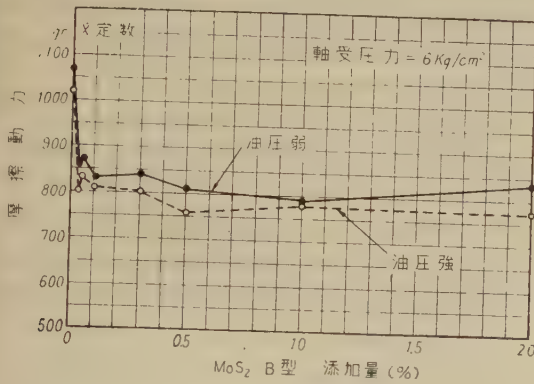
第 2 表

MoS_2 添加量 (%)	0	0.03	0.05	0.10	0.30	0.50	1.00	3.00
A 型 MoS_2 安息角 ($^\circ$)	18	18	20	10	10	10	10	12
粉末 摩擦係数 (μ)	0.3249	0.3249	0.3640	0.1763	0.1763	0.1763	0.1763	0.2126
B 型 MoS_2 安息角 ($^\circ$)	18	18	16	14	16	12	14	
粉末 摩擦係数 (μ)		0.3249	0.3249	0.2867	0.2493	0.2867	0.2126	0.2493
M 型 MoS_2 安息角 ($^\circ$)	26			14	15	14	14	14
粉末 摩擦係数 (μ)	0.4877			0.2493	0.2679	0.2493	0.2493	0.2493
油 安息角 ($^\circ$)				16	14	12	16	14
粉末 摩擦係数 (μ)				0.2867	0.2493	0.2126	0.2867	0.2493
A 型 MoS_2 安息角 ($^\circ$)	24	16	16	14	16	16	16	18
粉末 摩擦係数 (μ)	0.4452	0.2867	0.2867	0.2493	0.2867	0.2867	0.2867	0.3249
B 型 MoS_2 安息角 ($^\circ$)		16	16	20	20	20	22	18
粉末 摩擦係数 (μ)		0.2126	0.3249	0.3640	0.3640	0.3640	0.4040	0.3249

静摩擦の実験結果

b. 動的摩擦

次に前述の方法にて、動摩擦が如何に該粉末を添加した為に変化するかを調べた。但し実験に使用したブレーキ・シューは黄銅であり、それに噛合わす回転軸は軟鋼製で 15 mm 径、長さ 20 mm で軸受圧力の増減にはコイルバネの緊締によつた。軸受圧力を 0.6, 10 kg/cm² に変え、 MoS_2 の添加量を種々に取り、同時に給油圧力を大小に取つて上述の原理により摩擦動力の増減を測定した。その結果は第 12~14 図に示す。図に明らかなる如く、無荷重の場合に於ても 0.1% 添加により約 10% の減多あるものであるが、6, 10 kg/cm² の軸受圧力の下に

第 12 図 MoS₂ 粉末の添加量による動摩擦第 14 図 MoS₂ 粉末の添加量による動摩擦第 13 図 MoS₂ 粉末の添加量による動摩擦

ありては、0.1% 添加により 20% の減少あることが注目される。即ちかかる僅少なる MoS₂ の添加によつて、動的摩擦、即ち機械的損失——動的損失の減少が 20% に達することは注目に値するものであらう。尚給油圧力の差異による動力損失に就ても、圧力の大なる場合の方が損失動力の大なることも認められる。

結 言

上述緒結果に見る如く、国産 S 社の MoS₂ 粉末の減摩性能に就き調査したるに、極めて優秀なることが認められた。尚各種使用状況に就ては近く発表する予定である。

本実験研究に当つては、終始浅川師の指導の下に行つたものであり、深く感謝を捧げる次第である。

本邦産トール油のステリンおよびアルコールについて

(1955 年 12 月 10 日受理)

伊 藤 舜 介*

On the Sterols and Fatty Alcohol of the Japanese Tall Oil.

By Shunsuke ITO

From the unsaponifiable matters of a sample of Japanese tall oil (*Pinus densiflora*), β -sitosterol, α_1 -sitosterol, α_2 -sitosterol and β -sitostanol were isolated by recrystallization of the derivatives and the last one by using the Liebarmann-Burchard reaction.

Another component, lignoselyl alcohol was determined by its properties and its oxidised derivatives.

1. 緒 言

トール油は近年に至り脂肪性物質資源として採取, 利用されつつあるが, これには相当量の不ケン化物が含まれている。この不ケン化物はトール油および精製トール油の利用, さらに高度加工して脂肪酸および樹脂酸を得るに大きな障害となる, トール油中の不ケン化物としてはステリン類, 脂肪アルコール類, レゼン類等が含まれており, α -シトステリン, β -シトステリン, β -シトスタノールおよびリグノセリルアルコールの存在が知られているが¹⁾, 原料を異にした本邦のトール油の不ケン化物については報告されていない。本邦のトール油について

もこれを工業的に利用するには, その不ケン化物の成分性質を明らかにすることが必要である。著者および共同研究者はさきに不ケン化物に混在する揮発成分について報告した。²⁾

今回本邦のトール油の不ケン化物成分について研究したが, 本邦のクラフト製紙の原料は主として赤松が多く使用されているので, 試料として赤松のみを原料にしたトール油を用いた。不ケン化物は揮発性成分を除去し固体部と液体部とに分別し, 固体部を主として再結晶により, 精製して, それらの性状および誘導体の性状をしらべ, ステリン類としては, β -シトスタノール, β -シトス

第 1 表

	遊離ステリン		酢酸エステル		スタノール		安息香酸エステル		3-5, ジニトロ安息香酸エステル	
	m.p. (°C)	$[\alpha]_D$	m.p. (°C)	$[\alpha]_D$	m.p. (°C)	$[\alpha]_D$	m.p. (°C)	$[\alpha]_D$	m.p. (°C)	$[\alpha]_D$
β -シトスタノール*	143~144	+25°	135	+14°						
" 3)4)	145	+25°	138	+14°			137			
β -シトスリテン*	138~139	-38°	126~127	-39°	143	+23°				
" 4)	137	-37°	126~127	-42°			146~147	-14°		
α_1 -シトステリン*	164	-1°	136				167~169	+38°	220	+35°
" 5)	164~166	-1.7°	137	+28.6°			168~172	+41.8°	222	+37.2°
α_2 -シトステリン*	157	+3°	125~126	+17°					204~205	+26°
" 5)	156	+3.5°	126	+16.5°					206	+26°

* 日本大学工学部工業化学科

1) R. V. V. Nicholls; *Chemistry in Can.*, 5, No. 6, 38 (1953) Chem. Abst, 47 8372 C, (1953)

E. S. Lower; *Chem. Products.*, 11, 230 (1948)

2) 伊藤, 松本: 油脂化学協会誌, 4, 60 (1955)

3) R. J. Anderson, F. P. Nabenhauer, *J. Am. Chem. Soc.*, 46, 1717 (1924)

E. S. Wallis, P. N. Charkravorty, *J. Org. Chem.*, 2 335 (1937)

4) D. H. R. Barton, E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 599 (1943)

H. Sandquist, E. Bengtsson, *Ber.* 64 2167 (1931)

5) S. Bernstein, E. S. Wallis, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 1903 (1939)

* は今回著者の測定したもの, $[\alpha]_D$ はクロロホルム溶液

テリン, α_1 -シトステリンおよび α_2 -シトステリンと認められるものを単離し得た。これらのステリンおよび誘導体の性状を文献値と比較すると第1表のとおりである。

次に高級アルコール成分として、その性状および酸化物、酸化物の誘導体の性状よりリグノセリルアルコールを認めることができた。

トール油からはリグノセリルアルコール¹⁾の外にアラルアルコールの存在が報告されているが、著者はアラルアルコールについて注意し検索したが確認することは出来なかつた。これは原料の異なるためと考えられる。著者の分離したアルコールおよび酸化物、酸化物の誘導体の性状を文献値と比較すると第2表のとおりである。

第 2 表

	遊離アルコール m.p. (°C)	酸化物 (リグ ノセリン酸) m.p. (°C)	リグノセリン 酸メチルエ ステル m.p. (°C)
リグノセリル アルコール*	73~75	84~85	60
〃 1)	73~76	85	58

2. 実験およびその結果

試料に用いたトール油は京都府福知山附近の赤松を原料にした製紙工場副産のもので、これを水酸化カリウム・エチルアルコールでケン化しエーテル抽出によって得られる不ケン化物をさらに水蒸気蒸溜によって揮発性物質を除去する。

この処理した不ケン化物は常温で多量の結晶を交えた濃褐色粘稠液状である。このもの 200 g を冷却して析出する結晶を分取して熱メチルアルコールおよび熱エチルアルコールから再結晶すると無色の結晶約 50 g が得られる (この結晶のステリン含有率はジギトニンにより 41%)。この結晶をさらにエチルアルコールによつて反覆分別結晶して 2 区分 (区分 I および区分 II) に分ける。それらの性状はつぎに示すとおりである。

	酢酸エステル			
	m.p. (°C)	$[\alpha]_D$	収量 (g)	m.p. (°C) $[\alpha]_D$
区 分 I	135~137		25	130
区 分 II	125~127	-19°	22	120~122 -24°

β -シトスタノール: 区分 I の酢酸エステルをメチルアルコールから反覆再結晶すると m.p. 133~134°C を示す結晶約 1.0 g (これを A とする。後記参照) が得られる。この結晶は四塩化炭素溶液として無水酢酸硫酸と振りまぜ、可溶部を除いて精製すると m.p. 135~136°C, $[\alpha]_D = -14^\circ$ の針状結晶 0.2 g となる。

分 析 実測値 C 81.09%, H 11.78%
C₃₁H₅₄O₂ としての計算値 C 81.16%, H 11.87%

この結晶をケン化して得られる生成物はメチルアルコールから再結晶して m.p. 143~144°C, $[\alpha]_D = +25^\circ$ を示す。

これらの性状は β -シトスタノールおよび誘導体の性状に一致する。

β -シトステリン: 上記区分 I の酢酸エステルより結晶 (A, 前記) を分取した母液から回収した酢酸エステルはヨウ素価 49.5 (C₃₁H₅₂O₂ としてのヨウ素価計算値 55.6) を示す結晶である。これをエチルアルコールから反覆再結晶すると融点一定の結晶 (収量 70 mg) が得られる。m.p. 126~127°C $[\alpha]_D = -39^\circ$ 分子量 454 (C₃₁H₅₂O₂ としての計算値 456.7)

分 析 実測値 C 80.99%, H 11.42%
C₃₁H₅₂O₂ としての計算値 C 81.52%, H 11.48%

この酢酸エステルをケン化して得られる生成物 (遊離ステリン) は m.p. 138~139°C, $[\alpha]_D = -38^\circ$ を示す。さらにこの遊離ステリンをエーテル酢酸溶液で酸化白金触媒を用いて水素添加すると生成物はエチルアルコールから再結晶して m.p. 143°C, $[\alpha]_D = +23^\circ$ を示し前記の結晶 β -シトスタノールと混融しても融点降下しない。

これらの性状は β -シトステリンおよび誘導体のそれと一致する。

α_1 -シトステリン: 前記区分 II の酢酸エステルをメチルアルコールにて反覆分別結晶すると m.p. 112~113°C, $[\alpha]_D = -20^\circ$ の針状結晶 (0.55 g) が得られる。この酢酸エステルをケン化し、生成物 (m.p. 139~140°C, $[\alpha]_D = -21.4^\circ$) をピリジン中で 3, 5 ジニトロ塩化ベンゾイルと作用させて酢酸エチルにて分別結晶すると m.p. 220°C, $[\alpha]_D = +35^\circ$ の融点一定の結晶 (収量 0.12 g) となる。この結晶をケン化してメチルアルコールから再結晶すると m.p. 164°C, $[\alpha]_D = -1^\circ$ を示す針状結晶となり、その酢酸エステルは m.p. 136°C を示す。

分 析 実測値 C 81.56%, H 10.99%
C₃₁H₅₀O₂ としての計算値 C 81.88%, H 11.08%

また安息香酸エステルは m.p. 167~169°C, $[\alpha]_D = +38^\circ$ の板状結晶である。

これらの性状はいわゆる α_1 -シトステリンおよび誘導体の性状 (文献値) に一致する。

α_2 -シトステリン: 上記結晶 α_1 -シトステリンの 3, 5-ジニトロ安息香酸エステルの分別結晶を行つた母液より酢酸エチルを回収し、改めてエチルアルコール・石油エ

ーテルにて反覆分別結晶を行つて m.p. $204^{\circ}\sim 205^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D=+26^{\circ}$ の結晶 (収量 65 mg) を得る。この結晶を水酸化カリウム・エチルアルコールでケン化すると生成物はエチルアルコール・石油エーテルから再結晶して m.p. 157°C , $[\alpha]_D=+3^{\circ}$, 分子量 422 ($\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ としての計算値 426.7) を示す。

分 析 実測値 C 84.27%, H 11.93%

$\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ としての計算値 C 84.44%, H 11.81%

なおこのものより得られる酢酸エステルは m.p. $125\sim 126^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D=-17^{\circ}$ を示す。

これらの性状はいわゆる α_2 -シトステリンおよび誘導体の性状 (文献値) に一致する。

リグノセリルアルコール: 区分 I および II を得た時の母液と上記結晶部四つを除いたそれぞれの母液より不ケン化物を回収しエチルアルコールにて反覆分別結晶を行い, その難溶部をアセトンにより再結晶して m.p. $80\sim 83^{\circ}\text{C}$ の結晶を得る。これは無水フタル酸とベンゾール中で加熱後炭酸ナトリウムにてナトリウム塩として分離し, これをさらに分解し生成物をアセトンより再結晶すると m.p. $73\sim 75^{\circ}\text{C}$ を示す結晶 85 mg が得ら

れる。この結晶は酢酸溶液で無水クロム酸を加えて酸化すると, 生成物はメチルアルコールより再結晶して, m.p. $84\sim 85^{\circ}\text{C}$, そのメチルエステルは m.p. 60°C を示す。分子量 351 ($\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$ としての計算値 354.6)

分 析 実測値 C 81.13%, H 14.01%

$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}$ としての計算値 C 81.30%, H 14.21%

これらの性状はリグノセリルアルコールおよび誘導体の性状に一致する。

3. 結 論

本邦産トール油不ケン化物中にはステリン類として β -シトスタノール, β -シトステリン, α_1 -シトステリンおよび α_2 -シトステリンをそれぞれ主として誘導体の再結晶によつて分離し, これらの性状および誘導体の性状からこれらを確認した。高級アルコールとしてはリグノセリルアルコールを分離確認した。

この研究を行うにあたり御指導を戴いた松本太郎助教授に感謝する。

(昭和 29 年 11 月, 日本化学会油脂討論会講演)

熱精溜塔の研究 (分縮塔の性能について)

(1956 年 1 月 16 日受理)

小 島 和 夫* 日 野 武 彦*

Study on Thermal Rectifying Column (The Efficiency of Partial Condensation Column)

By Kazuo KOJIMA
Takehiko HINO

Some experiments were performed with methanol-water binary test mixture under atmospheric pressure, in order to determine the efficiency of a partial condensation column which is the main portion in the structure of a thermal rectifying column and is made from hard glass of 5 cm inside diameter and 35 cm length.

The data given in Table 1 indicate the experimental results. From these results, the relation of vapor composition and vapor quantity in this column agreed within seven per cent error with Rayleigh's equation of partial condensation.

In this study, the calculating method of "Number of transfer unit in partial condensation" is obtained by use of the straight line relation of relative volatility and vapor composition.

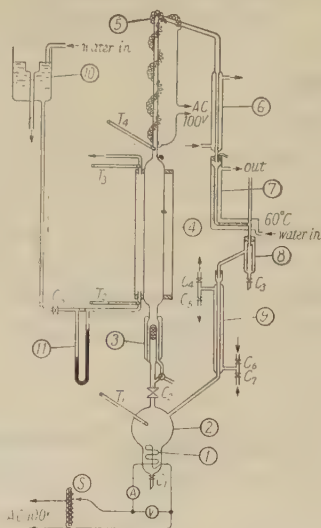
1. 前 が き

熱精溜塔の研究³⁾において、塔構成の主体となる分縮塔の性能を知るために、内径 5 cm、高さ 35 cm の硬質ガラス製二重管式分縮塔を作成し、二重管の内管に釜から発生した蒸気を通し、環状部分に冷却水を通して熱交換させて上昇蒸気の一部を凝縮せしめ、メタノール〜水 2 成分混合液を試料として大気圧下で実験を行った。

分縮塔に関する従来の研究としては、筆者等の知るかぎりではわずかに Hill and Ferris²⁾ の実験以外に見当らない。しかもこの研究は、塔底と塔頂の濃度のみを考慮したもので完全ではない、従つて本研究においては、蒸気組成のみでなく、これと操作条件との一般関係を求めるために、塔底における蒸気量、塔内の凝縮量および仕込組成を広範囲にわたつて変化せしめた。

2. 実験装置と方法

実験装置の略図を第 1 図に示す。主体となる分縮塔は、内径 5 cm、高さ 35 cm の硬質ガラス製で塔内を上昇する蒸気を分縮せしめるために二重管とし環状路に冷却水を通した。釜は容量 1 立のパイレックスガラス製三口フラスコで底部に試料取出口を有している。また外部からの冷却による分縮を防ぐためにアスベストで充分に



- ① Electric heater.
 - ② Still.
 - ③ Collins-Lantz's apparatus.
 - ④ Partial condensation column.
 - ⑤ Vapor line.
 - ⑥ Total condenser.
 - ⑦ Flow meter.
 - ⑧ Sampling vessel.
 - ⑨ Heat exchanger.
 - ⑩ Over-flow tank.
 - ⑪ Flow meter.
- T = Thermometer
C = Cock
A = Ampere meter
V = Volt meter
S = Slide regulator

第 1 図 実験装置の略図

おい、熱損失の割合はあらかじめ検定した。加熱方式はフラスコ内部に固定した 1 Kwatt のニクロム線による内部加熱方式とし、入力スライダックを用いて調節した。釜と分縮塔底部には釜の入力を切断してもなお塔内に上昇する蒸気を完全に遮断するために大型ガラスコ

* 日本大学工学部工業化学科化学工学研究室

ック及び Collins-Lantz 装置⁷⁾を設置した。また分縮塔頂部から全縮器に至る蒸気導管にも 100 watt のニクロム線をまいて加熱し導管部における分縮を防いだ。分縮器で凝縮させた液はあらかじめ検定した L 字型恒温式毛細管流量計を通して流量を測定し、ついで試料取出用容器で溢流させ、さらに熱交換器をへて再びフラスコ内にかえた。塔内の凝縮量は釜から発生した蒸気量を、釜への入力及び釜の熱効率と釜液温度及び組成から計算によつて求め、一方塔頂を通過した蒸気量を前記の流量計で測定して両者の差から求めた。

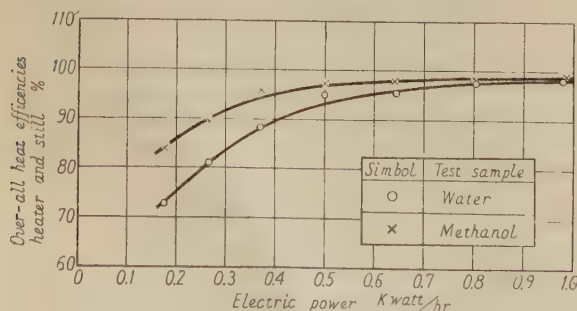
実験に用いた試料はメタノール～水 2 成分混合溶液で、仕込組成は 10.75, 11.2, 16.4, 20.7, 31.8 mole % の 5 種類である。分縮塔の実験に伴う組成の分析はオストワルドピクノメータを用い、内田・加藤両氏⁷⁾による密度対組成の実験値から求めた。

実験方法は、あらかじめ調整した一定量の試料をフラスコ内に仕込み、加熱量をスライダックで調節して希望量とし、また環状部の冷却水量を流量計で適当量に定めて運転を開始し、系全体を完全に定常状態に達せしめた後加熱用ヒーターを切断し、同時に釜と分縮塔間の蒸気通路を断ち、また釜液及び塔頂を通過した凝縮液を夫々試料取出口より採取し、これを分析して組成を求めた。

3. 実験結果と考察

実験開始前に予備実験として内部加熱方式フラスコの熱効率をメタノール及び水を試料として測定し第 2 図のごとき結果を得た。

分縮塔についての本実験結果を第 1 表にしめす。表中塔底における蒸気量は、加熱量、釜液温度、実測した組成値および蒸発潜熱の測定値⁶⁾と第 2 図の熱効率の実測値を用い計算によつて求めた。また塔底の蒸気組成は実



第 2 図 加熱量と釜の熱効率

測した釜液組成より、内田・加藤両氏⁸⁾によるメタノール～水の気液平衡関係を用いて図表上から求めた。

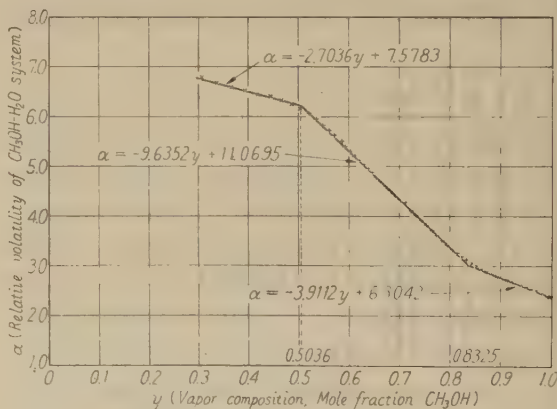
本実験結果によれば塔底における蒸気量が等しい場

合、塔内蒸気の凝縮量の増加につれて分縮による濃度変化は大となり、この傾向は蒸気量の増減にかかわらずみとめられた。仕込組成の影響については、仕込組成の減少につれて塔底における同一蒸気量および塔内における同一凝縮量に対して塔頂を通過した蒸気の組成は減少した。

つぎにこれら分縮塔の性能を表示する方法は、先にのべた Hill and Ferris の方法をあげることが出来るが、筆者等は熱精溜塔に用いたつぎの分縮式で整理し

$$\ln \frac{V_1}{V_2} = \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y-x} \dots\dots\dots (1)$$

操作条件としての塔底蒸気量と分縮による組成変化との関係を求めた。(1) 式を用いて計算を行う場合、分縮の移動単位数を求めねばならないが、従来の、小川氏の方法⁴⁾或は、Trapezoidal Rule による計算法⁶⁾はいずれも図式解法である欠点をまぬかれない。筆者等はメタノール～水 2 成分系について、比揮発度 α と平衡蒸気組成 y との関係が第 3 図にしめされるごとく直線関係に



第 3 図 比揮発度と平衡蒸気組成

あることを利用し、数値計算による方法を以下のごとく得た。すなわち α は y の一次函数として次式で表わされる。

$$\alpha = ay + b \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 a および b は実験的に定められる恒数であり、内田・加藤両氏による気液平衡値にもとづいてこれらの恒数を求めるとつぎのごとく与えられる。

y	a	b
0.3000～0.5036	-2.7036	7.5783
0.5036～0.8325	-9.6352	11.0695
0.8325～1.0000	-3.9112	6.3042

第1表 実験結果

Test with methanol-water binary mixture. Column dia=5 cm, Column height=35 cm.

Run	Sample Mole % CH ₃ OH in liquid	Heating quantity		Bottom		Top		
		Volt	Amp	Vapor com- position (Mole % CH ₃ OH)	Vapor quantity (Mole)	Vapor com- position (Mole % CH ₃ OH)	Vapor quantity. (mole)	Vapor com- position. (Mole % CH ₃ OH)*
1	11.2	100	9.8	36.8	1.506	79.87	0.332	85.1
2	"	"	"	37.9	1.513	79.10	0.333	85.8
3	"	"	"	38.0	"	78.50	0.388	82.8
4	"	"	"	"	"	70.00	0.689	65.2
5	"	"	"	37.6	1.508	75.83	0.504	75.4
6	"	"	"	38.9	1.515	58.90	0.893	57.3
7	"	97	9.6	40.7	1.475	46.76	1.201	52.1
8	"	100	9.8	38.7	1.518	63.97	0.850	58.8
9	"	85	9.6	39.2	1.125	64.72	0.602	61.1
10	10.75	100	9.8	35.8	1.500	78.4	0.358	82.8
11	"	"	"	38.2	1.506	57.65	0.935	54.0
12	"	"	"	38.5	1.503	48.06	1.276	43.5
13	"	85	8.6	37.6	1.120	63.67	0.602	64.4
14	"	80	8.2	35.1	1.011	63.66	0.533	56.2
15	"	"	8.1	35.8	0.980	77.73	0.308	75.7
16	"	85	8.5	36.4	1.098	77.63	0.367	74.2
17	"	"	"	"	"	79.50	0.315	78.6
18	"	90	9.0	34.7	1.233	79.60	"	80.2
19	"	100	9.8	35.6	1.493	77.73	0.379	81.1
20	16.4	"	"	50.3	1.533	69.9	0.910	69.5
21	"	"	"	50.0	"	77.31	0.731	76.3
22	"	"	"	"	"	81.4	0.533	84.2
23	"	"	"	49.4	1.58	83.06	0.378	90.1
24	"	85	8.6	50.4	1.138	75.25	0.619	71.9
25	"	70	7.3	50.0	0.778	81.3	0.296	82.3
26	"	100	9.8	50.7	1.543	58.73	1.188	57.7
27	"	"	"	51.0	"	56.8	1.218	56.6
28	20.7	"	9.7	56.1	1.535	83.25	0.606	76.8
29	"	"	9.8	55.4	1.553	84.68	0.438	85.3
30	31.8	"	"	65.8	1.558	87.10	0.605	89.5
31	"	"	"	"	"	80.75	1.005	80.0
32	"	"	"	65.2	1.550	87.38	0.481	88.8
33	"	75	7.8	66.2	0.926	90.43	0.230	94.4

* Theoretical value Calculated from Equation⁷⁾

ただし本恒数にともなう α の誤差は $\pm 2.02\%$ 以内である。

つきに比揮発度の定義によつて

$$\alpha = \left(\frac{y}{1-y} \right) \left(\frac{1-x}{x} \right) \dots \dots \dots (3)$$

したがつて (2), (3) 式より α が一本の直線で表わされ

る範囲について、平衡曲線は次式であたえられる。

$$y = \frac{(ay+b)x}{1+(ay+b-1)x} \dots \dots \dots (4)$$

あるいは x について解いて次式が得られる。

$$x = \frac{y}{(ay+b)-(ay+b-1)y} \dots \dots \dots (5)$$

ここにメタノール～水系について (4), (5) 式による計算値と実測値との誤差はわずかに $\pm 0.8\%$ 以下である。

したがって (5) 式を (1) 式に代入して次式をえる。

$$\ln \frac{V_1}{V_2} = \int_{y_1}^{y_2} \left[\frac{1}{y} - \left(\frac{1}{a+b} \right) \left(\frac{1}{1-y} \right) + \left(\frac{1}{a+b} \right) \left(\frac{1}{y-b/a} \right) \right] dy \dots\dots\dots (6)$$

上式は直ちに積分されて (7) 式が得られる。

$$\log \frac{V_1}{V_2} = \log \frac{y_2}{y_1} + \left(\frac{1}{a+b} \right) \log \frac{1-y_2}{1-y_1} + \left(\frac{1}{a+b} \right) \log \frac{y_2-b/a}{y_1-b/a} \dots\dots\dots (7)$$

第1表中理論値は (7) 式による計算値である。

第1表によつて実験値と理論値とを比較するに、本分縮塔の実験結果は、仕込組成、塔底の蒸気量、塔内凝縮量にかかわらず、熱精溜塔に用いた分縮式によつて $\pm 7\%$ 以内で表わされた。

4. む す び

熱精溜塔の研究として、塔構成の主体となる、分縮塔の性能を知るために、内径 5 cm, 高さ 35 cm の硬質ガラス製分縮塔を作成し、メタノール～水 2 成分系を試料とし、種々なる塔底蒸気量と塔内凝縮量および 5 種の仕込組成について実験を行つた結果、すべての結果が熱精溜に用いた分縮式によつて $\pm 7\%$ 以内で表わされた。

また分縮式における移動単位数の計算法として、メタノール～水系について、比揮発度を平衡蒸気組成の一次関数で表わすことによつて解析的に求める方法をえた。

附記・御鞭撻を賜つた市川先生始め河東先生、松本先生本学諸先生に厚く感謝の意を表する。

使用記号

V : 蒸気量.

x : 液組成.

y : 蒸気組成.

α : 比揮発度.

a, b : (2) 式中の恒数.

\ln : 自然対数.

\log : 常用対数.

添字 1, 2 は塔底および塔頂を表わす.

参 考 文 献

- 1) Collins and Lantz., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18** 673 (1946)
- 2) Hill and Ferris., *Ind. Eng. Chem.*, **19** 379 (1927)
- 3) 小島. 日大工学研究所集報., No. 11, 42 (1955)
- 4) 小川. 化学工学., **8**, 89 (1944)
- 5) Perry. "Chemical Engineers' Handbook" 216 (1950). McGraw-Hill.
- 6) Sherwood and Reed. "Applied Mathematics in Chemical Engineering" 271 (1939). McGraw-Hill.
- 7) 内田, 加藤., 工業化学雑誌., **37** 1166 (1934)
- 8) 内田, 加藤., 工業化学雑誌., **37** 1171 (1934)

振りを受ける多連結断面材の内境界における 特異点の応力¹⁾

(1956 年 3 月 5 日受理)

倉 西 正 嗣 新 沢 順 悦²⁾

Stresses at Singular Points on the Inner Boundary of Multiply-Connected Section of Uniform Bar in Torsion Problems

By Masatsugu KURANISHI
Jun'etsu NIISAWA

It has been shown by many investigators that the shear stress is infinite at the corner of reentrant angle on the outer boundary of a cross section of a twisted bar. The objective of this paper is the study of the shear stress at such points on the inner boundary. For this purpose, the authors investigated the local stress distribution in the neighbourhood of the points. As is well known, for the multiply connected section there exist some shear stress lines which start and end on the inner boundary; the position of these branching points has a dominant effect on the stress distribution. If the branching point is not situated at the corner of the reentrant angle, the shear stress is infinite. However, if the branching point coincides with the corner, the shear stress vanishes unless the corner is a cusp, in which case the shear stress is finite. In order to investigate more thoroughly the stresses about a cusp, the authors studied the torsion problem of a uniform square section bar with approximately square hole which has cusp points at four corners.

1. 諸 言

振りをうける一樣任意断面棒において外境界に鋭い切込があるときの切込角底の応力は多くの研究者^{3),4)}によつて明らかにされており、一般に切込角底の振り応力は無限大になることが知られている。ここではかかる切込が多連結断面材の内境界にある場合についてその切込角底の応力を明らかにする目的で初ずその近傍の局所的応力分布を研究した。多連結断面材では、剪断応力線が内境界から出発するものがあつて、その分岐点が応力分布に大きな影響を持つから、切込角底に剪断応力線の分岐点が来たときと、来ない場合とに分けて考察した。更に切込が cusp の場合についての応力を明確にするために、4 隅に cusp を持つ近似正方形を内境界としてもつ擬正方形断面の振り問題を解いた。

2. 基礎方程式

一樣断面棒の振り問題は、その中実部で平衡方程式

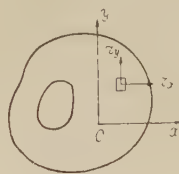
$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -2G\omega \quad (1)$$

を満足し、多連結断面材では内、外境界で

$$\oint_{\sigma_i} \frac{\partial \psi}{\partial n} ds = -2\omega F_i G, \quad \psi = \text{const} \quad (2)$$

であるように ψ を求めれば剪断応力は

$$\tau_x = -\frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad \tau_y = \frac{\partial \psi}{\partial x} \quad (3)$$



第 1 図

であらわれ解かれたことになる。ここで ψ は応力函数、 ω は比振り角、 G は剪断弾性係数である。ここで振り函数 ϕ を導入する。 ψ とは

$$\psi = G\omega \left[\phi - \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right] \quad (4)$$

の關係をもつ函数であつて、したがつて中実部では

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = 0 \quad (5)$$

を満足せねばならない。

3. 切込角底の応力に対する一般的考察

内境界に切込があるときに、その切込角底の近傍のみ

1) この報告の一部は昭和 31 年 1 月 28 日機械学会材力講演会において発表した。
2) 日本大学工学部機械工学科

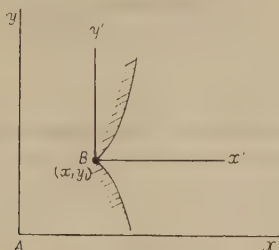
を問題として局所的に、その応力を一般的に考察する。

任意断面の振れない軸に原点を取った直交座標 x, y で測った切込角底の位置を x_1, y_1 とすると、切込角底に原点を取った新しい座標 x', y' との間には次の関係がある。

$$x = x_1 + x' \quad y = y_1 + y' \quad (6)$$

振り函数 ϕ と共軛な函数 $\bar{\omega}$ を考えると、その間に次の Cauchy-Riemann の方程式が成立する。

$$\frac{\partial \phi}{\partial y'} = \frac{\partial \bar{\omega}}{\partial x'} \quad \frac{\partial \phi}{\partial x'} = -\frac{\partial \bar{\omega}}{\partial y'} \quad (7)$$



第 2 図

この方程式の解は

$$\bar{\omega} + i\phi = f(x' + iy') = f(z) \quad (8)$$

のように書ける。

切込角底 B 点の極く近傍のみを問題とするときは z は微小であるから、(8) 式を z についての昇冪に展開して最低次の項のみを考えればよい。したがって

$$\bar{\omega} + i\phi = \bar{\omega}_0 + i\phi_0 + cz^m + c_1z \quad (9)$$

のように書ける。ここで $\bar{\omega}_0, \phi_0$ は B 点での $\bar{\omega}, \phi$ の値であつて m はつねに正である。 c, c_1 を導入する理由は後で述べる。

B 点に極をもつ極座標 r, θ で表わすと

$$\left. \begin{aligned} z &= r(\cos \theta + i \sin \theta) = re^{i\theta} \\ z^m &= r^m e^{im\theta} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

であるから、(9) 式は

$$\bar{\omega} + i\phi = \bar{\omega}_0 + i\phi_0 + cr^m e^{im\theta} + c_1 r e^{i\theta} \quad (9')$$

と書ける。ここで c, c_1 は複素数であるから

$$c = ke^{i\alpha} \quad c_1 = k_1 e^{i\alpha_1}$$

と置いて (9') を書き直すと

$$\bar{\omega} + i\phi = \bar{\omega}_0 + i\phi_0 + kr^m e^{i(m\theta + \alpha)} + k_1 r e^{i(\theta + \alpha_1)} \quad (9'')$$

のようになって、これを r, θ で微分して両辺を比較すると次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial r} &= mkr^{m-1} \sin(m\theta + \alpha) + k_1 \sin(\theta + \alpha_1) \\ \frac{\partial \phi}{\partial \theta} &= mkr^m \cos(m\theta + \alpha) + k_1 \cos(\theta + \alpha_1) \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

(3) 式を極座標 r, θ であらわすと

$$\left. \begin{aligned} \tau_\theta &= -G\omega \left[\frac{\partial \phi}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right\} \right] \\ \tau_r &= G\omega \left[r \frac{\partial \phi}{\partial \theta} - \frac{\partial}{\partial \theta} \left\{ \frac{1}{2} (x^2 + y^2) \right\} \right] \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

である。(12) において高次を省略して

$$x^2 + y^2 = x_1^2 + y_1^2 + 2x_1 r \cos \theta + 2y_1 r \sin \theta \quad (13)$$

と書けるから (11) (13) によつて (12) の各応力は次のように表わされる。

$$\left. \begin{aligned} \tau_\theta &= -G\omega [mkr^{m-1} \sin(m\theta + \alpha) + k_1 \sin(\theta + \alpha_1) \\ &\quad - x_1 \cos \theta - y_1 \sin \theta] \\ \tau_r &= G\omega [mkr^{m-1} \cos(m\theta + \alpha) + k_1 \cos(\theta + \alpha_1) \\ &\quad + x_1 \sin \theta - y_1 \cos \theta] \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

ここで $k_1 \sin(\theta + \alpha_1) = x_1 \cos \theta + y_1 \sin \theta$

を満足するように k_1, α_1 を決めるものとする (14) は更に簡単化されて

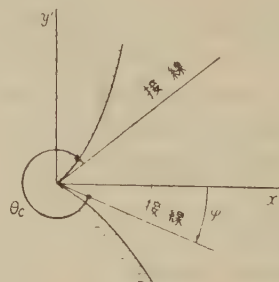
$$\left. \begin{aligned} \tau_\theta &= -G\omega mkr^{m-1} \sin(m\theta + \alpha) \\ \tau_r &= G\omega mkr^{m-1} \cos(m\theta + \alpha) \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

となる。

偏心円孔をもつ丸棒についての石鹼膜の実験⁵⁾ から偏心が 0 のときは孔板の高さが最高であるが、偏心すると孔板の高さと等しい石鹼膜の等高線が孔板の縁から生ずる。そしてその等高線の孔板からの分岐点は孔板の偏心と共に移動する。したがって内境界の外境界に対する偏心度によつて切込角底から膜の等高線が出る場合と出ない場合と 2 通り考えられる。

(a) 切込角底から剪断応力線 (石鹼膜では等高線) が出ない場合

内境界で切込角底での接線が x' 軸と $\varphi, \varphi + \theta_0$ の角度をなしているとする、境界と垂直な応力は 0 であるから $\tau_\theta = 0$ であつて、 r が微小ではあるが 0 ではないから (15) から



第 3 図

$$\left. \begin{aligned} \sin(m\varphi + \alpha) &= 0 \\ \sin[m(\varphi + \theta_0) + \alpha] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

でなければならず、したがって

$$m\varphi + \alpha = 0$$

$$m(\varphi + \theta_0) + \alpha = \pi$$

が成立する。よつて $m = \pi/\theta_0$ (17)

が得られる。(17)において

$$\theta_0 < \pi \text{ 即ち突出角があるときは } m > 1$$

$$\theta_0 = \pi \text{ 即ち内境界の平な面では } m = 1$$

$$\theta_0 > \pi \text{ 即ち切込角があるときは } m < 1$$

となる。

したがつて (15) 式の応力で考えるときは $r \rightarrow 0$ の極限での応力は夫々

$$\text{突出角では } \tau_\theta = 0, \quad \tau_r = 0$$

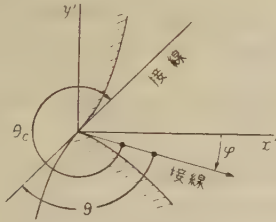
$$\text{平な面では } \tau_\theta = \text{不定}, \quad \tau_r = \text{不定}$$

$$\text{切込角では } \tau_\theta = \text{無限大}, \quad \tau_r = \text{無限大}$$

となる。ここで内境界の平面では $\tau_\theta = 0, \tau_r = \text{有限値}$ 或は 0 なることは周知のことである。

(b) 切込角底から剪断応力線が出る場合

内境界が外境界に対して偏心して行つてある特定の位置に来ると切込角底から剪断応力線の分岐点が来るようになる。等高線は内境界と同様にそれと垂直な方向の応力は 0 であるから (15) から



第 4 図

$$\sin(m\varphi + \alpha) = 0$$

$$\sin[m(\varphi + \theta) + \alpha] = 0$$

$$\sin[m(\varphi + \theta_0) + \alpha] = 0$$

$$\left. \begin{aligned} \text{よつて } m\varphi + \alpha &= 0 \\ m(\varphi + \theta) + \alpha &= \pi \\ m(\varphi + \theta_0) + \alpha &= 2\pi \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

であつて

$$m\theta = \pi, \quad m\theta_0 = 2\pi$$

と得られるから

$$\theta_0 = 2\theta, \quad m = 2\pi/\theta_0 \quad (19)$$

である。即ちこの (19) から切込角底から剪断力線が出るときは、切込角を 2 等分する方向に出ることが言える。そして

$$\theta_0 < 2\pi \text{ 即ち一般に切込角, 突出角のある場合}$$

$$m > 1$$

$$\theta_0 = 2\pi \text{ 即ち cusp のある場合 } m = 1$$

となる。したがつて応力で考えるときは $r \rightarrow 0$ の極限で (15) から

切込角, 突出角では (中間の平面も含めて)

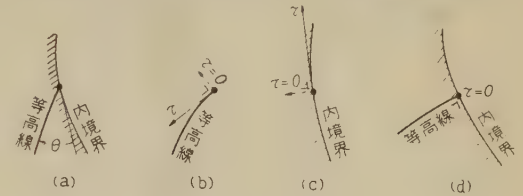
$$\tau_r = 0, \quad \tau_\theta = 0$$

cusp では $\tau_r = \text{不定}, \tau_\theta = \text{不定}$

となる。

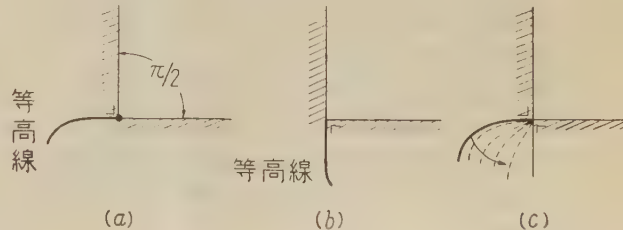
4. 石鹼膜の類似による考察

内境界から石鹼膜の等高線が出発するときに第 5 図 (a) のように直交しないものと考え、等高線に沿つては傾斜は零であつて、交点での剪断応力は類似によつて、等高線に沿う方向に有限である。第 5 図 (b)。次に内境界側で考えると、内境界は一つの等高線であるから、



第 5 図

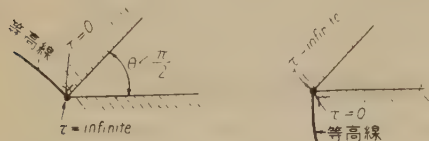
第 5 図 (c) のように内境界に沿う応力が有限である。したがつて内境界と他の等高線との交点では以上のことが両立する必要であつて、そのためには応力は零でなければならない。結果として等高線は内境界に直交せねばならない。第 5 図 (d)。したがつて内境界が外境界に対して偏心して行くにつれて等高線が内境界に直交しつつ、内境界に存する切込に近づく或は離れることになつて直感的には次の場合が考えられるのである。例えば切込角が $\pi/2$ であるような切込があるときにはある偏心度で第 6 図の (a) のようになつて次に (b) のようになるまで



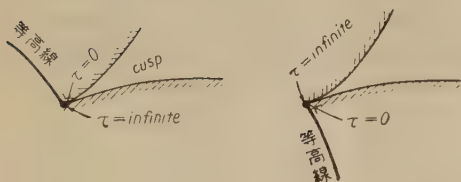
第 6 図

に (c) のような推移を考えて等高線が一時停滞すると考えられる。しかしこのときには (a) (b) 共内境界として平面と突出角とにある場合を接合したことに相当して、切込角底で応力が 0 と有限値の不連続を生ずる。同様に

考えて切込角が $\pi/2$ より小さいときは 0 と無限大の不連続、角が 0 即ち cusp の場合も同様であつてそれを第 7, 8 図に示す。しかしこのことは石鹸膜の類似からしても不合理なことであつて等高線が切込に達するまでは内境界に直交して来るが、切込角底に達すると突然切



第 7 図



第 8 図

込角を 2 等分する方向に出ることが前節の結果からも明らかである。更に内境界が偏心すると急に切込を離れ、内境界に直交しつつ移つて行つて第 6(c) 図に示すようなある偏心度の間等高線が切込角底に停滞することはない。

5. 1. 内境界の 4 隅に cusp を持つ擬正方形断面棒の振り

以上の考察によつて内境界に突出角、切込角がある場合に突出角頂点、切込角底の応力の性質が局所的な考察によつて明らかとなつた。そこでこれを外境界を考慮して断面全体として考えて、以上の結果を照合することと、cusp の頂点における応力値を確定することを目的として、4 隅に cusp をもつ近似正方形を内境界とする擬正方形断面棒の振り問題を次に考える。

内境界としては次の写像函数で求められるところの曲線座標で表される近似正方形を取り、外境界の正方形は同じ曲線座標で表し得ないので、所要の境界条件を数点でのみ満足させるような collocation method による。

写像函数

$$Z = A \left(m \zeta - \frac{k}{\zeta^m} \right) \quad (20)$$

を取り、 $Z = x + iy$, $\zeta = \alpha + i\beta$
 $m, k = \text{const}$

として両辺の実虚部を比較すると

$$\left. \begin{aligned} x &= A(m e^{\alpha} \cos \beta - k e^{-m\alpha} \cos m\beta) \\ y &= A(m e^{\alpha} \sin \beta + k e^{-m\alpha} \sin m\beta) \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

と得られる。ここで A は断面の大きさを指定する量である。(21) で $\alpha=0$ とすると

$m=3$, $0 < k < 1$ では角を丸めた正方形

$m=1$, $k=1$ では楕円

m は任意, $k=0$ では円

を表わす。ここでは $m=3$, $k=1$ として直交曲線座標

$$\left. \begin{aligned} x &= A(3e^{\alpha} \cos \beta - e^{-3\alpha} \cos 3\beta) \\ y &= A(3e^{\alpha} \sin \beta + e^{-3\alpha} \sin 3\beta) \end{aligned} \right\} \quad (21')$$

を考え、 $\alpha=0$ を内境界として取ると第 11 図に示すような 4 隅で cusp (即ち切込) を持つような近似正方形を得る。 α の大きい所では (21') の第 2 項が省略出来て、 α —一定の曲線は円、 β —一定の曲線は直線となる。

5. 2. 応力函数

上記正方形の孔が外境界の正方形と各辺平行である場合を考え、左右対称を保ちつつ偏心するものとする。

(21') から

$$\frac{1}{2} (x^2 + y^2) = A^2 (4.5e^{2\alpha} - 3e^{-2\alpha} \cos 4\beta + 0.5e^{-6\alpha}) \quad (22)$$

がえられる。対称性を考慮して (4) のラプラスの方程式の解を次の如く置く。

$$\phi = A^2 [a_1 e^{4\alpha} \cos 4\beta + C_0 + \sum_1^n C_n (e^{n\alpha} - e^{-n\alpha}) \cos n\beta] \quad (23)$$

ここで第 3 項は内境界 ($\alpha=0$) で零であつて、 C_0 と共に外境界で所定の条件を満たすために導入してある。内境界で $\psi = \psi_0 = G\omega A^2 K$, 外境界で $\psi = \psi_1 = 0$ であるように ψ を選び (22), (23) を (4) に入れて $\alpha=0$ とすると

$$\psi_0 = G\omega A^2 K = G\omega A^2 [C_0 - 5 + (a_1 + 3) \cos 4\beta]$$

と得られ、両辺を比較することによつて

$$a_1 = -3, \quad K = C_0 - 5 \quad (24)$$

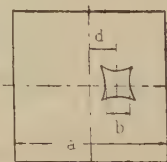
となる。したがつて内境界条件のみを満足する応力函数 ψ は

$$\psi = G\omega A^2 [-4.5e^{2\alpha} - 0.5e^{-6\alpha} + 3(e^{-2\alpha} - e^{4\alpha}) \cos 4\beta + C_0 + \sum_1^n C_n (e^{n\alpha} - e^{-n\alpha}) \cos n\beta] \quad (25)$$

と書くことが出来る。

5. 3. 応力函数 ψ の分布

第 9 図に示すように両境界を構成する正方形の中心距離を d , 内外境界の正方形の一辺の長さを b , a とし、偏心度を



第 9 図

$$\mu = d/a$$

によつて、両正方形の辺長比を

$$\nu = b/a$$

によつてあらわし、一例として $\nu = 0.2$, $\mu = 0 \sim 0.4$ について考える。

(a) $\nu = 0.2$, $\mu = 0$ 即ち同心の場合

対称性から (25) において $n=4$ のみを

取つて

$$\begin{aligned} \psi = G\omega A^2 [& -4.5e^{2\alpha} - 0.5e^{-6\alpha} \\ & + 3(e^{-2\alpha} - e^{4\alpha}) \cos 4\beta + C_0 \\ & + C_4(e^{4\alpha} - e^{-4\alpha}) \cos 4\beta] \end{aligned} \quad (26)$$

と置き、常数 C_0 , C_4 を外境界の正方形の一辺の midpoint、及び正方形の角の計 2 点で $\psi=0$ になるように決める。この 2 点における α, β の値は (21') で $x/A, y/A$ を指定して求まるから

$$\begin{aligned} \alpha = 1.204 & & \beta = 0 \\ = 1.550 & & = 45^\circ \end{aligned}$$

である。(26) に入れて $\psi=0$ とすると C_0 , C_4 についての連立方程式

$$\begin{aligned} C_0 + 123.5 C_4 - 420.4 &= 0 \\ C_0 - 492.8 C_4 + 1378 &= 0 \end{aligned} \quad (27)$$

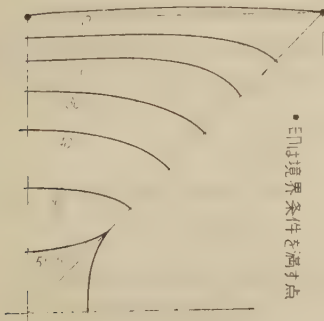
が得られる。これを解いて

$$C_0 = 60.52 \quad C_4 = 2.923 \quad (28)$$

となる。したがつて断面内の任意点 (α, β) の ψ の値は

$$\begin{aligned} \psi = G\omega A^2 [& -4.5e^{2\alpha} - 0.5e^{-6\alpha} \\ & + 3(e^{-2\alpha} - e^{4\alpha}) \cos 4\beta + 60.52 \\ & + 2.923(e^{4\alpha} - e^{-4\alpha}) \cos 4\beta] \end{aligned} \quad (26')$$

によつて求められる。かくして計算された $\psi = \text{一定}$ の線、即ち剪断力線を第 10 図に示す。



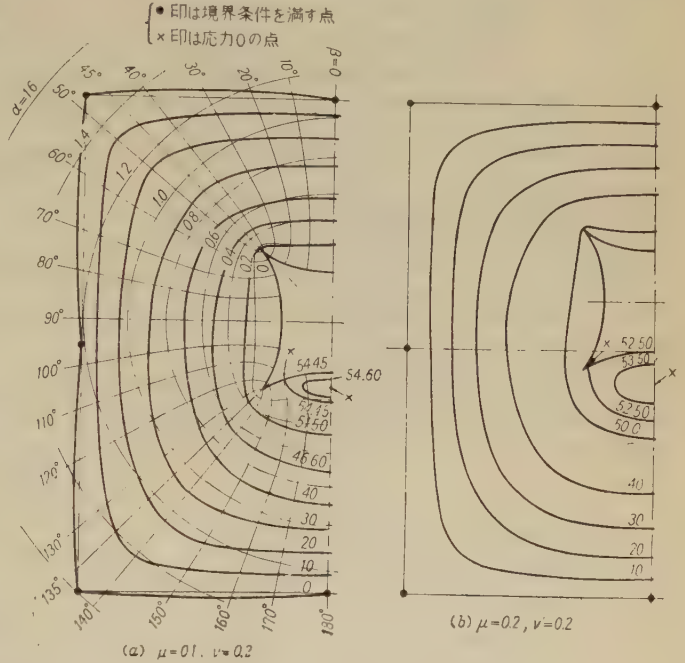
第 10 図 $\psi/G\omega A^2$ の分布 $\mu=0, \nu=0.2$

(b) $\nu=0.2$, $\mu=0.1 \sim 0.4$ 即ち偏心の場合

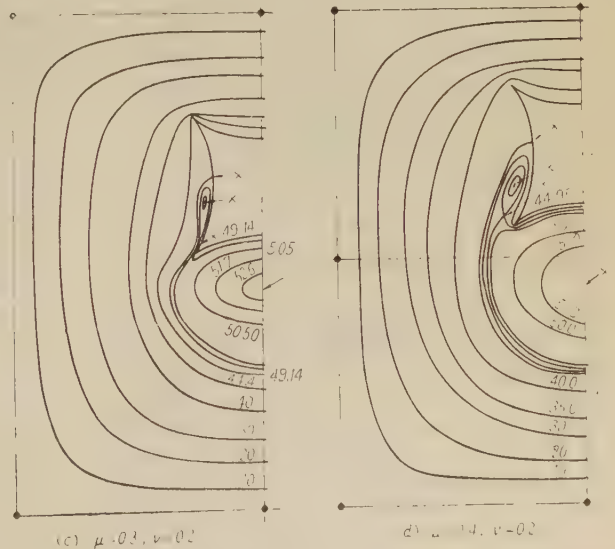
(25) において $n=4$ まで取つて

$$\begin{aligned} \psi = G\omega A^2 [& -4.5e^{2\alpha} - 0.5e^{-6\alpha} + 3(e^{-2\alpha} - e^{4\alpha}) \cos 4\beta \\ & + C_0 + \sum_{n=1}^4 C_n(e^{n\alpha} - e^{-n\alpha}) \cos n\beta] \end{aligned} \quad (29)$$

(a) と同様に正方形の各辺の midpoint、及び角の計 5 点で $\psi=0$ とすると、 $C_0, C_1 \dots C_4$ についての 5 元 1 次の連



(a) $\mu=0.1, \nu=0.2$



(b) $\mu=0.2, \nu=0.2$

(c) $\mu=0.3, \nu=0.2$

第 11 図 $\psi/G\omega A^2$ の分布

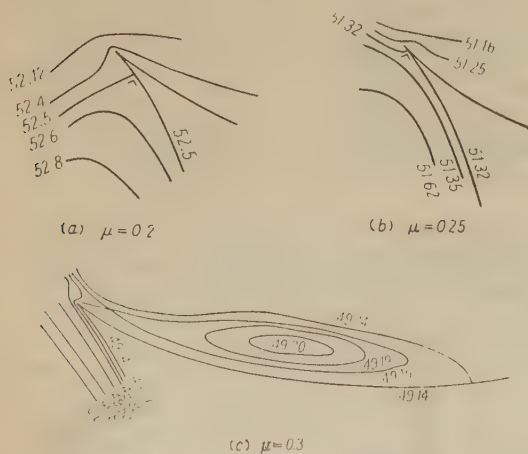
、立方程式がえられ、その解を次表に示す。この表を基にして $\mu=0.1\sim 0.4$ における ψ の分布を第 11 図に示す。この結果から次のことが明らかである。

第 1 表

C_n	μ	0	0.1	0.2	0.25	0.3	0.4
C_0		60.52	59.45	57.50	56.32	54.14	49.95
C_1			-3.270	-6.736	-8.394	-10.26	-14.26
C_2			-0.076	-0.288	-0.410	-0.590	-1.082
C_3			-0.112	-0.233	-0.283	-0.359	-0.455
C_4		2.923	2.919	2.919	2.919	2.919	2.919
$K=\psi_0/GA^2\omega$		55.52	54.45	52.50	51.32	49.14	44.95

1) 外境界条件 $\psi=0$ の満足の程度は充分と思われるが一般には実際の形状よりは大きな断面を取扱っていることになる。

2) ψ の一定の線、即ち剪断応力線は $\mu=0$ では内境界が最大の値を示すが、偏心が大きくなるにしたがつて $\psi=\psi_0$ の線が内境界以外にも生じて、次第に内境界の左下端の切込に近づく。切込近傍における ψ の分布を第 12 図に示す。

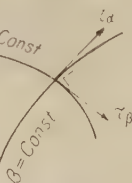
第 12 図 切込近傍における $\psi/G\omega A^2$ の分布

3) 剪断応力を直交曲線座標 (α, β) であらわすと

$$\tau_\alpha = \frac{1}{g} \frac{\partial \psi}{\partial \beta}, \quad \tau_\beta = \frac{1}{g} \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} \quad (30)$$

ここで g は写像縮少率であつて

$$g = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)^2} \quad (31)$$



第 13 図

であらわされる。内境界では ψ_0 = 一定であるから $\frac{\partial \psi}{\partial \beta} = 0$ 、一方 $\psi=\psi_0$ が内境界から発する点では $\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = 0$

であつて、結局剪断応力 0 の点が切込に近づくことになる。そして $\psi=\psi_0$ はつねに内境界に直交しているから、内境界から発する点では β 座標と一致することになる。

4) かくして切込に近づいた $\psi=\psi_0$ の線は $\mu=0.25\sim 0.3$ の間のある偏心度において切込角底から発することになるが、そのときの ψ_0 の線は β 座標と一致して進んで来たのであるから、 $\beta=135^\circ$ の線に乗つて切込から発する筈である。即ち 3 節の結果と一致する。ところが切込の底では

$$g=0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \alpha}=0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \beta}=0$$

となるから τ_α, τ_β ともに不定となる。この偏心度以外では 4 つの切込底では

$$g=0, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = \text{finite}, \quad \frac{\partial \psi}{\partial \beta} = 0$$

であつて τ_β は無限大となつて、一方 τ_α は尙不定である。これについては次節で述べる。

5) 更に μ が大きくなると ψ_0 の線は急に切込を離れる。 ψ_0 が切込角底に達するまでは応力 0 の点が 2 ケ所であつたが、切込角底を離れると 4 ケ所に増加する。第 11 図で×印で示してある。

5. 4. 切込角底の応力

上述のように内境界としての正方形孔が少しだけ偏心したときは内境界の切込角底では τ_β が不定であつて、 ψ_0 の線が切込角底から発すると τ_α, τ_β ともに不定であつた。そこでその場合について応力値を確定するために次に計算を行う。

(15) において ψ_0 が切込角底から発するときの C_n の各値は $\mu=0.25\sim 0.3$ の間の値をもつ筈であるから第 1 表から適当に

$$C_1 = -9, \quad C_2 = -0.43, \quad C_4 = 2.919$$

を選ぶ。 C_3 は ψ_0 が切込角底から発するための条件 $\frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = 0$ から決定する。(29) において

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=0, \beta=135^\circ} = 0$$

として計算すると $C_3 = -0.325$ と得られる。

したがつて $\beta=135^\circ$ の線上では

$$\begin{aligned} \frac{\partial \psi}{\partial \alpha} = & GA^2[-9e^{2\alpha} + 3e^{-6\alpha} + 6e^{-2\alpha} + 12e^{4\alpha} \\ & + 6.363(e^\alpha + e^{-\alpha}) - 0.689(e^{3\alpha} + e^{-3\alpha}) \\ & - 11.676(e^{4\alpha} + e^{-4\alpha})] \end{aligned} \quad (32)$$

と書け、内境界では $\alpha=0$ であるから、その極く近傍の $\alpha=\varepsilon_\alpha$ の点を考えて、(32) における各 exponential を ε_α の冪級数に展開して高次を省略すると

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=\varepsilon_\alpha} = 37.07 G \omega A^2 \varepsilon_\alpha^2 \quad (33)$$

とえられる。一方写像縮少率 g を同様に展開して高次を省略すると

$$(g)_{\alpha=\varepsilon_\alpha} = 12 \varepsilon_\alpha A \quad (34)$$

とえられるから (30) (33) (34) から

$$(\tau_\beta)_{\alpha=\varepsilon_\alpha} = \left(\frac{1}{g} \frac{\partial \psi}{\partial \alpha}\right)_{\alpha=\varepsilon_\alpha} = 3.09 \varepsilon_\alpha G \omega A$$

となる。したがって切込角底では $\varepsilon_\alpha \rightarrow 0$ の極限を取つて

$$(\tau_\beta)_{\alpha=0} = 0 \quad (35)$$

である。

一方 τ_α について考えると $\beta=135^\circ$ の線上では

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)_{\beta=135^\circ} = G \omega A^2 [6.363(e^\alpha - e^{-\alpha}) - 0.86(e^{3\alpha} - e^{-3\alpha}) + 0.689(e^{3\alpha} - e^{-3\alpha})] \quad (36)$$

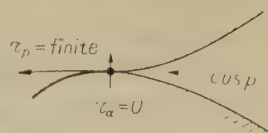
と書けるから、同様に ε_α の所で展開して高次を省略すると

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)_{\alpha=\varepsilon_\alpha} = 13.42 \varepsilon_\alpha G \omega A \quad (37)$$

であるから (30) (37) より

$$(\tau_\alpha)_{\alpha=\varepsilon_\alpha} = \left(\frac{1}{g} \frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)_{\alpha=\varepsilon_\alpha} = 1.12 G \omega A$$

であつて、 $\varepsilon_\alpha \rightarrow 0$ では高次の項が 0 となつて τ_α は有限値となる (第 14 図参照)。このことは外境界に切込がある場合と全く無関係ではなく、 ψ_0 の線を境界と見做すと、外境界に突出角、切込角もない平な面の場合に相当して、有限値となることは肯首出来る。



第 14 図

ψ_0 が切込角底から発しない上記以外の場合には同様の手法にしたがつて一般に τ_α は有限値となる。

6. 結 言

内境界に鋭い切込があるときに、その底における応力は、剪断応力線の分岐点が切込角底に来ない場合と来る場合と 2 通り考えられる。前者では応力は無限大であつて後者では cusp のときを除き応力は 0 になる。cusp では後者の場合に有限値となる。したがつて切込が外境界にある場合のように常に切込角底の応力が無限大とはならない。

突出角があるときには外境界にある場合と同様に一般に応力は 0 となる。最後に筆者の一人が御討議いただいた本学の菰田氏に御礼申し上げる。

文 献

- 3) たとえば Prescott, Applied elasticity p. 156
- 4) 鶴戸口, 機械学会論文集 vol. 16 No. 55.
- 5) 倉西, 新沢, 日本大学工学研究所集報 No. 8
- 6) 正方形の孔をもつ正方形断面棒の振り問題は次の報告にも取扱われてにるが、解法を主としているもので、現主題については述べていない。
Newmark J. App. Mech vol. 69 1947.
Weiner J. App. Mech. Dec. 1953.

テーパードイス及びテーパープラグによる薄肉 パイプの引抜について

(1956 年 4 月 1 日受理)

栗 屋 正 春*

Drawing Thin-walled Tubing with a Stationary Tapered Plug through a Stationary Tapered Die

By Masaharu AWAYA

Drawing is used frequently for the fabrication of tubing, and it comprises a major portion of the drawing of cartridge cases, high explosive-shells, and other redrawing or "ironing" operations on cup-shaped parts. So far as the author knows, only a few papers have been published on this problem.

However, the drawing of a tubular part through a die with an inserted stationary tapered plug has an extensive practical significance.

The following discussion presents a new approach to this problem, and its should be applicable also to other problems of metal working. So far, the theory has been developed only for tubing having a very thin wall. Extension of the theory to heavy walled tubing is contemplated, and another problem for future study is the drawing of tubing through dies of circular, parabolic, hyperbolic, and other shapes.

Drawing of tubing through a die consists of the tube sinking process and the tube drawing process with a plug. The fundamental theory of tube sinking will establish a differential equation relating the longitudinal tensile stress and the radial pressure. This equation will be solved for a die having a constant angle.

The fundamental theory of tube drawing will establish a differential equation relating the longitudinal tensile stress and the radial pressure. This equation will be solved for a die and plug having constant angles.

In this process, however, the longitudinal tensile stress developed by tube-sinking acts as the back pull stress.

In these cases, the yielding stress of the material is assumed to be constant.

Other forming processes can be investigated in fundamentally the same manner, but they differ in the directions of the frictional forces. The friction may also change in sign over the length of the contact area, such as in drawing tubing through a roller die, in rolling strip, and in forging.

1. 序 論

継目無の薄肉パイプは、Drawing によつて製造されることが多いが、筆者の知る限りでは僅か 1, 2 の論文が発表されているにすぎない。

中実の棒の引抜については、多くの学者達がその研究を発表して、既にその理論体系も或る程度形造られているが、パイプの引抜の場合は中実棒に比べて、内面の応力条件があらたに加わるために、その解析が複雑になってくる故もあつて、未だ理論体系が形造られていないようである。実際上の問題として、薄肉パイプの Drawing

の問題は非常に重要なことであり、パイプに限らず他の Tubing の問題にも応用することが出来る。

パイプの Drawing で特に大切なことは、材料から仕上寸法まで引抜いていく場合に、どんな形状のダイスとプラグを使用したら、最少の行程数で最良の製品を造ることができるかということであるが、現在各工場で使用しているものは、各々その特徴があり一長一短があるようである。この問題を研究するために、実際に使用されている形状のダイスとプラグについて、理論解析を行つてみた。その第一報の意味でこの論文を発表する。

テーパードイス及びテーパープラグによる引抜につい

ては, Sachs^{1),2)} の論文がある。Sachs¹⁾ は Moving Mandrel の場合を取扱っているが, 肉厚の減少のみを考慮して, 外径の減少は考慮に入れていない。又 Sachs²⁾ は微分方程式を解いて, 積分常数を決定する境界条件として, $h=h_1$ のとき, $\sigma_x=\sigma_{x1}$ としているが, σ_{x1} の大きさは実験と一致するように仮定している。

パイプをダイス及びプラグで引抜くときはパイプは先ずダイスによつて外径のみを絞られ, 絞られたパイプの内径がプラグの外径と一致した所で, はじめて肉厚の減少に入るのである。従つて肉厚減少がはじまる時は既に空引きにより生じた縦方向の引張応力 σ_{x1} が Back tension として作用している訳である。

筆者はこの点を考慮して, 先ずダイスのみによつて引抜く場合を解き, σ_{x1} の大きさを明らかにし, 次にダイス及びプラグによつて肉厚減少する場合を解析した。

この理論は薄肉について行つたが, 厚肉パイプの場合にも拡張出来る。又曲線ダイスの場合については次の論文で発表する予定である。

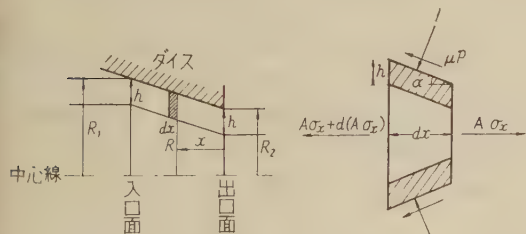
他の成型作業についても根本的には同じ方法で説明出来ると思う。唯, 摩擦力の方向が異つてくるかもしれない, 又回転ダイスでパイプを引抜くとき, ストリップを圧延する場合, 及び鍛造の場合等, 接触弧の或る点から摩擦力の方向が反対になることがあることに注意せねばならない。

2. 基礎方程式

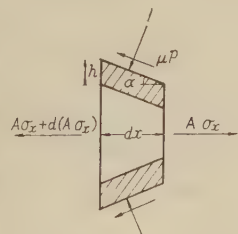
(I) ダイスにより外径だけ減少を行う場合

第1図はパイプがダイスを通つて引抜かれている状態を示している。

出口から x なる距離に於ける x 軸に垂直なるパイプの微小部分 dx を考える。第2図にその平衡状態を示す。



第1図 ダイスにより外径のみを減少される状態



第2図 微小パイプに働く力の平衡図

p : ダイス壁面から材料に及ぼす垂直圧力。
 σ_x : 出口から x なる距離の断面に作用する水平応力。断面に一樣に分布するものとする。

A : 出口より x なる距離の材料の断面積。
 R : 出口より x なる距離に於けるパイプの断面の半径。
 R_1 : 引抜前のパイプの半径。
 R_2 : 引抜後のパイプの半径。
 h : 肉厚。
 μ_1 : ダイスと材料間の摩擦係数
 α : 出口より x なる距離に於けるダイスの半角。

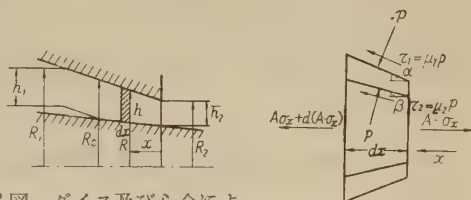
第2図に於て水平方向の力の平衡を考えると, 次の式が成立する。

$$d(A\sigma_x) + p(\mu_1 \cos \alpha + \sin \alpha) dS = 0 \quad (1)$$

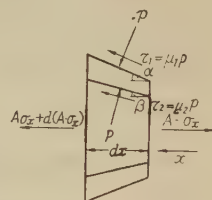
但し dS は微小長さ dx 部分の表面積である。

(2) ダイス及びプラグによつて, 外径及肉厚を減少する場合

第3図は薄肉パイプがダイス及びプラグの間を通つて, 引抜かれている状態を示す。パイプの初めの外径 $2R_1$, 肉厚 h_1 は, 引抜後々々 $2R_2$, h_2 に減少される。



第3図 ダイス及び心金によりパイプの外径及び肉厚を減少する状態



第4図 微小パイプに働く力の平衡図

出口から x なる距離に於ける x 軸に垂直なるパイプの微小部分 dx を考えてみると, この点におけるダイス及びプラグの角度を夫々 α, β とし, ダイスと材料及びプラグと材料の摩擦係数を μ_1, μ_2 とする。

第4図において, p は垂直圧力, σ_x は水平応力である。 x 軸方向の力の平衡を考えると, 次の式が成り立つ。

$$d(A\sigma_x) + p(\mu_1 \cos \alpha + \sin \alpha) dS + p(\mu_2 \cos \beta - \sin \beta) dS' = 0 \quad (2)$$

ここで

dS は微小パイプの外面の表面積

dS' は微小パイプの内面の表面積

さて塑性変形条件を考えると,

(1) ダイスにより外径だけ減少する場合 (以下空引きと称す)。

薄肉パイプであるために, 円周方向の圧縮応力 σ_θ は非常に大きくなる。従つて次の関係が成り立つ。

$$\sigma_x > 0 > p(1 - \mu_1 \tan \alpha) > \sigma_\theta$$

故に Mises-Hencky の塑性変形条件式は次のように

なると考えてよい。即ち

$$\begin{aligned}\sigma_x + \sigma_\theta &= \frac{2}{\sqrt{3}} \sigma_0 = \sigma_0' \\ \sigma_\theta &= \frac{R}{h_1} p(1 - \mu_1 \tan \alpha) \quad \text{であるから} \\ \sigma_x + \frac{R}{h_1} p(1 - \mu_1 \tan \alpha) &= \sigma_0' \quad (3)\end{aligned}$$

(3) 式を満足するように (1) を解くと、空引きの場合の材料内の応力分布が求められる。

(2) ダイス及びプラグによつて、外径及び肉厚を減少する場合 (以下心金引きと称す)。

此の場合は外面と内面から圧力が働いているために、次の関係が成り立つ。

$$\sigma_x > 0 \geq \sigma_\theta > p(1 - \mu_1 \tan \alpha)$$

政に Mises-Hencky の塑性条件 $\sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_0'$ は $\sigma_1 = \sigma_x$, $\sigma_3 = -p(1 - \mu_1 \tan \alpha)$ と考えられるから、

$$\sigma_x + p(1 - \mu_1 \tan \alpha) = \sigma_0' \quad (4)$$

(4) 式を満足するように (2) 式を解くと、心金引きの場合の材料内の応力分布が求められる。ここで σ_0 は材料の降伏応力である。

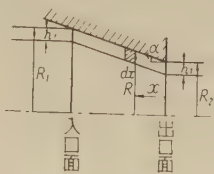
次にテーパダイスとテーパプラグについて解析を行つてみよう。

3. テーパーダイス及びテーパプラグによる引抜

空引きと心金引きに分けて計算を行う

(a) テーパーダイスのみによる空引きの場合

ダイス半角 α は一定である。はじめの外径、肉厚を夫々 $2R_1$, h_1 引抜後の外径、肉厚を夫々に $2R_2$, h_2 とする。実際は外径を減少すると、肉厚 h_1 は極く僅か増すが、微量であるから無視する。



第5図 ダイスによつて薄肉パイプの外径を減少する状態

平衡方程式は (1) 式から、

$$d(A\sigma_x) + p(\mu_1 \cos \alpha + \sin \alpha) dS = 0$$

即ち $Ad\sigma_x + \sigma_x dA + p(\mu_1 + \tan \alpha) 2\pi R dx = 0$ 。

第5図から、 $R = R_2 + x \tan \alpha$, $dR = \tan \alpha dx$

又 $A = 2\pi R h_1$ としてよいから、(1) 式は次のようになる。

$$\frac{d\sigma_x}{dR} + \frac{\sigma_x}{R} + p(1 + \mu_1 \cot \alpha) \frac{1}{h_1} = 0, \quad (5)$$

$$(3) \text{ 式から } p = \frac{h_1}{R} (\sigma_0' - \sigma_x) = \frac{1}{1 - \mu_1 \tan \alpha} \quad (6)$$

(6) 式を (5) 式に代入して整理すると、(5) 式は次のようになる。

$$\frac{d\sigma_x}{dR} + \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R} \frac{1 + \mu_1 \cot \alpha}{1 - \mu_1 \tan \alpha} \right) \sigma_x = - \frac{\sigma_0'}{R} \frac{1 + \mu_1 \cot \alpha}{1 - \mu_1 \tan \alpha} \quad (7)$$

(7) 式は解くことが出来るが、実際の引抜においては、 $\mu_1 \tan \alpha$ の項は非常に小さい。従つて $\mu_1 \tan \alpha$ の項を省略する。

故に (7) 式は次のようになる。

$$\frac{d\sigma_x}{dR} - \frac{1}{R} \mu_1 \cot \alpha \sigma_x = - \sigma_0' (1 + \mu_1 \cot \alpha) \frac{1}{R} \quad (8)$$

$\mu_1 \cot \alpha = K$ とすると、(8) 式は

$$\frac{d\sigma_x}{dR} - \frac{1}{R} K \sigma_x = - \sigma_0' (1 + K) \frac{1}{R} \quad (9)$$

$\log_e R = Z$ とすると、 $dR/R = dZ$ 。故に (9) 式は

$$\frac{d\sigma_x}{dZ} - K \sigma_x = - \sigma_0' (1 + K) \quad (10)$$

(10) 式の解は

$$\begin{aligned}\sigma_x &= C_1 e^{KZ} + \frac{1+K}{K} \sigma_0' \\ &= C_1 R^K + \frac{1+K}{K} \sigma_0'\end{aligned}$$

$R = R_1$ のとき、 $\sigma_x = 0$ であるから

$$C_1 = - \frac{1+K}{K} \sigma_0' (R_1)^{-K}$$

故に

$$\sigma_x = \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R}{R_1} \right)^K \right] \quad (11)$$

従つて

$$p = \frac{h_1}{R} \sigma_0' \left[\frac{1+K}{K} \left(\frac{R}{R_1} \right)^K - \frac{1}{K} \right] \quad (12)$$

又出口における引抜応力 σ_{xe} は、(11) 式から次のようになる。

$$\sigma_{xe} = \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^K \right] \quad (13)$$

逆張力があるときは、 $R = R_1$ のとき、 $\sigma_x = \sigma_{x0}$ ($A_1 \sigma_{x0}$ は逆張力) であるから、

$$C_1 = \sigma_{x0} (R_1)^{-K} - \frac{1+K}{K} \sigma_0' (R_1)^{-K}$$

故に

$$\sigma_x = \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R}{R_1} \right)^K \right] + \sigma_{x0} \left(\frac{R}{R_1} \right)^K \quad (14)$$

従つて

$$p = \frac{h_1}{R} \sigma_0' \left[\frac{1+K}{K} \left(\frac{R}{R_1} \right)^K \right] - \frac{h_1}{R} \sigma_{x0} \left(\frac{R}{R_1} \right)^K \quad (15)$$

又、出口における引抜応力 σ_{xe} は、

$$\sigma_{xe} = \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^K \right] + \sigma_{x0} \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^K \quad (16)$$

次に引抜力 F' は逆張力のないときは, (13) 式から,

$$F = 2\pi R_2 h_1 \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^K \right] \quad (17)$$

逆張力があるときは, (16) 式から

$$F = 2\pi R_2 h_1 \left\{ \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^K \right] + \sigma_{x0} \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^K \right\} \quad (18)$$

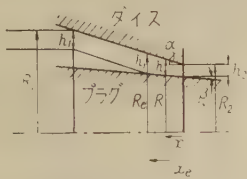
(b) 心金引きの場合

$$\text{第 6 図から, } h = h_2 + x(\tan \alpha - \tan \beta) \quad (19)$$

$$R = R_2 + x \tan \alpha \quad (20)$$

$$dR = \frac{\tan \alpha}{\tan \alpha - \tan \beta} \quad (21)$$

$$\text{式 (4) から } p = \frac{\sigma_0' - \sigma_x}{1 - \mu_1 \tan \alpha} \quad (22)$$



第 6 図 ダイス及びプラグによつて薄肉パイプの外径, 肉厚を減少する状態

従つて平衡方程式 (2) は次のようになる。

$$\frac{d\sigma_x}{dh} + \sigma_x \left[\frac{1}{h} + \frac{D}{D(h-h_2) + R_2} - \frac{1+B}{1+A} \frac{1}{h} \right] = -\frac{1+B}{1-A} \frac{\sigma_0'}{h} \quad (23)$$

$$\text{但し } A = \mu_1 \tan \alpha, \quad D = \frac{\tan \alpha}{\tan \alpha - \tan \beta}$$

$$B = \frac{\mu_1 + \mu_2}{\tan \alpha - \tan \beta},$$

空引の場合と同様に $A = \mu_1 \tan \alpha$ は小さいから省略すると, (23) 式は次のようになる。

$$\frac{d\sigma_x}{dh} + \sigma_x \left[\frac{D}{D(h-h_2) + R_2} - B \frac{1}{h} \right] = -(1+B) \frac{\sigma_0'}{h} \quad (24)$$

(24) 式の解は次の通りである。

$$\sigma_x = C_2 \frac{D}{D(h-h_2) + R_2} + \sigma_0' \frac{1+B}{B} \quad (25)$$

積分常数 C_2 を決定する境界条件として, $h = h_1$ のとき, σ_x は 0 ではなく, 既に空引によつて或る値を持っているから, この値を σ_{x1} とすると, 積分常数 C_2 は次のようになる。

$$C_2 = \left(\sigma_{x1} - \frac{1+B}{B} \sigma_0' \right) [D(h_1 - h_2) + R_2] (h_1)^{-B}.$$

これを (25) 式に代入すると,

$$\sigma_x = \sigma_{x1} \frac{R_e}{R} \left(\frac{h}{h_1} \right)^B + \frac{1+B}{B} \sigma_0' \left[1 - \frac{R_e}{R} \left(\frac{h}{h_1} \right)^B \right] \quad (26)$$

肉厚減少中の R の変化は僅かであるから, $R_e = R$ と考えてよい。従つて (26) 式は

$$\sigma_x = \sigma_{x1} \left(\frac{h}{h_1} \right)^B + \frac{1+B}{B} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{h}{h_1} \right)^B \right] \quad (27)$$

ここで σ_{x1} は, 逆張力のないときは (11) 式から,

$$\sigma_{x1} = \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \quad (28)$$

逆張力のあるときは, (14) 式から,

$$\sigma_{x1} = \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] + \sigma_{x0} \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K. \quad (29)$$

(27) 式に (28), (29) 式を代入すると,

逆張力のないとき,

$$\sigma_x = \frac{1+B}{B} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{h}{h_1} \right)^B \right] + \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \left(\frac{h}{h_1} \right)^B \quad (30)$$

逆張力のあるとき,

$$\sigma_x = \frac{1+B}{B} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{h}{h_1} \right)^B \right] + \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \left(\frac{h}{h_1} \right)^B + \sigma_{x0} \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \left(\frac{h}{h_1} \right)^B \quad (31)$$

従つて垂直荷重 p は次のようになる。

逆張力のないときは, (30) 式から

$$p = \sigma_0' \left[\frac{1+B}{B} \left(\frac{h}{h_1} \right)^B - \frac{1}{B} \right] - \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \left(\frac{h}{h_1} \right)^B \quad (32)$$

逆張力があるとき, (31) 式より,

$$p = \sigma_0' \left[\frac{1+B}{B} \left(\frac{h}{h_1} \right)^B - \frac{1}{B} \right] - \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \left(\frac{h}{h_1} \right)^B - \sigma_{x0} \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \left(\frac{h}{h_1} \right)^B \quad (33)$$

ダイス出口における応力 σ_{xe} は (30), (31) 式より, 逆張力のないとき,

$$\sigma_{xe} = \frac{1+B}{B} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \right] + \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \quad (34)$$

逆張力が作用しているとき、

$$\begin{aligned}\sigma_{xe} = & -\frac{1+B}{B} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \right] \\ & + \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \\ & + \sigma_{x0} \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B\end{aligned}\quad (35)$$

4. 引抜力の計算

引抜力はダイスによる力 F_1 と心金による力 F_2 から成りたつ。従つて全引抜力 F は、 $F=F_1+F_2$ から求めることが出来る。ダイスによる引抜力 F_1 は (34) 式から、

$$\begin{aligned}F_1 = & 2\pi R_2 h_2 \sigma_{xe} = \left\{ \frac{1+B}{B} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \right] \right. \\ & \left. + \sigma_{x1} \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \right\} 2\pi R_2 h_2\end{aligned}\quad (36)$$

プラグによる引抜力 F_2 は次の通りである。

$$\begin{aligned}F_2 = & 2\pi R_2 (\tan \beta - \mu_2) \int_0^{x_e} p \, dx \\ = & 2\pi R_2 \frac{\tan \beta - \mu_2}{\tan \alpha - \tan \beta} \int_{h_2}^{h_1} p \, dh\end{aligned}$$

上に (32) 式を代入して積分すると、次のようになる。

$$\begin{aligned}F_2 = & 2\pi R_2 \frac{\tan \beta - \mu_2}{\tan \alpha - \tan \beta} \left\{ \frac{h_2 \sigma_0'}{B} \left[1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \right] \right. \\ & \left. - \frac{h_1}{1+B} \sigma_{x1} \left[1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^{1+B} \right] \right\}\end{aligned}\quad (37)$$

ここで

$$\sigma_{x1} = \frac{1+K}{K} \sigma_0' \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right]$$

従つて全引抜力 F は、(36) (37) 式から

$$\begin{aligned}F = & 2\pi R_2 h_2 \sigma_0' \left\{ \frac{1+B+C}{B} \left[1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \right] \right\} \\ & + 2\pi R_2 h_2 \sigma_{x1} \left\{ \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B - \frac{C}{1+B} \left[\frac{h_1}{h_2} - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^B \right] \right\}\end{aligned}\quad (38)$$

ここで $C = (\tan \beta - \mu_2) / (\tan \alpha - \tan \beta)$

5. 数値計算

引抜前のパイプの寸法、外径 32 mm × 肉厚 1.0 mm

引抜後の仕上寸法、外径 30 mm × 肉厚 1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3 mm。簡単のために $\mu_1 = \mu_2 = \mu$, $\beta = 0$ とすると、

$$B = 2\mu / \tan \alpha, \quad C = -\mu / \tan \alpha, \quad K = \mu / \tan \alpha$$

従つて、 $B = 2K$, $C = -K$ 。

以上の数値を (30) (32) 及び (38) 式に代入すると、

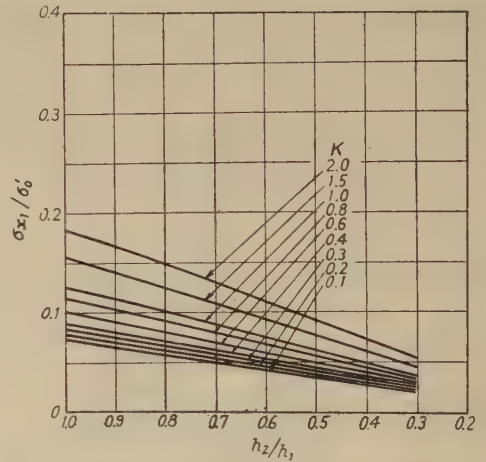
$$\sigma_{x1} / \sigma_0' = \frac{1+K}{K} \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right]\quad (39)$$

$$\begin{aligned}\sigma_x / \sigma_0' = & \frac{1+2K}{2K} \left[1 - \left(\frac{h}{h_1} \right)^{2K} \right] \\ & + \frac{1+K}{K} \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \left(\frac{h}{h_1} \right)^{2K}\end{aligned}\quad (40)$$

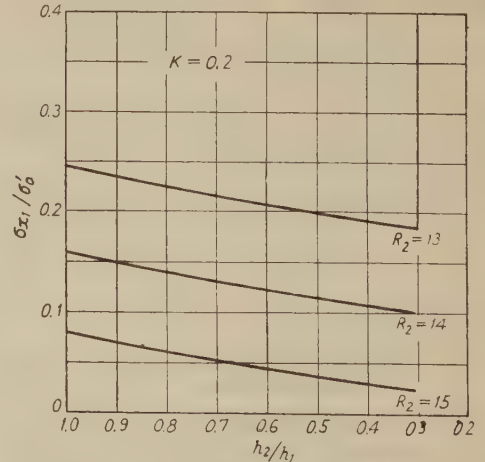
$$\begin{aligned}p / \sigma_0' = & \frac{1+2K}{2K} \left(\frac{h}{h_1} \right)^{2K} - \frac{1}{2K} \\ & - \frac{1+K}{K} \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \left(\frac{h}{h_1} \right)^{2K}\end{aligned}\quad (41)$$

$$\begin{aligned}F / S_2 \sigma_0' = & \frac{1+K}{2K} \left[1 - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^{2K} \right] \\ & + \frac{1+K}{K} \left[1 - \left(\frac{R_e}{R_1} \right)^K \right] \\ & \times \left\{ \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^{2K} + \frac{K}{1+2K} \left[\frac{h_1}{h_2} - \left(\frac{h_2}{h_1} \right)^{2K} \right] \right\}\end{aligned}\quad (42)$$

ここで $S_2 = 2\pi R_2 h_2$



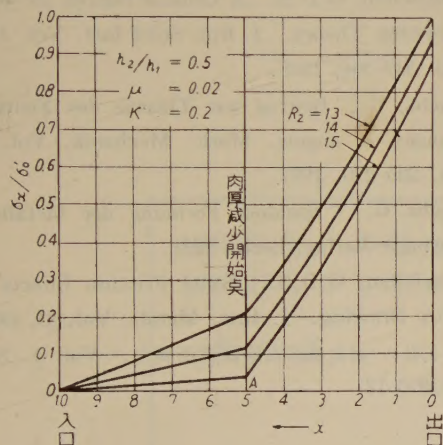
第7図 $\sigma_{x1} \sim h_2/h_1$ 曲線、 K の値による変化を示す



第8図 $\sigma_{x1} \sim h_2/h_1$ 曲線、外径の減少率による変化を示す

第7図は $\sigma_{x1} \sim h_2/h_1$ 曲線である。図から分るように、 h_2/h_1 が小さくなる程、即ち肉厚減少率が大きくなる程、 σ_{x1} は小さくなる。又 K の値が大きくなると、 σ_{x1} は大きくなってくる。

第8図は $\sigma_{x1}/\sigma_0' \sim h_2/h_1$ 曲線が外径減少の大きさによつて変化する程度を示している。外径減少率が大きくなる程 σ_{x1}/σ_0' は大きくなる。殆ど平行線として変化している。



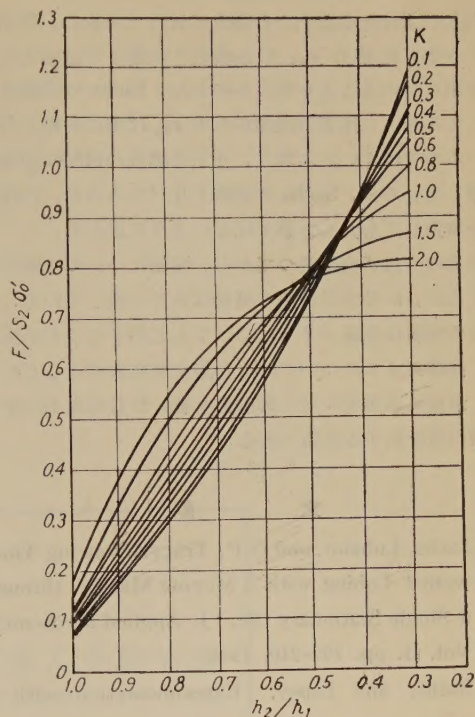
第9図 ダイス内のパイプ内の応力分布

第9図はダイス内の材料内の応力分布を示している。入口～Aまでは空引きの部分であり、A～出口までが肉厚減少部分である。

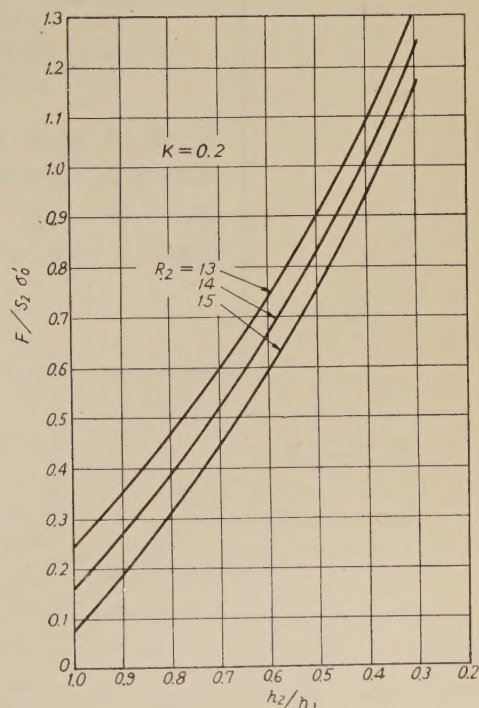
A点から応力は急激に上昇している。 $\sigma_x/\sigma_0' = 0.866$ の線が引抜限界線である。 σ_x/σ_0' が此の引抜限界線以上になると、破損が生じて引拔きは不能である。

第10図は $F/S_2\sigma_0' \sim h_2/h_1$ 曲線であり、 K による変化を示している。 K が小さいときは、 $F/S_2\sigma_0'$ は肉厚減少率が大きくなるにつれて急激に増加してゆくが、或る K の値を境にして、 K がそれ以上大きくなると、曲線の曲率が反対となり、 K が大きくなると、 h_2/h_1 の或る値のとき引拔力最大値が存在するようになる。

第11図は $F/S_2\sigma_0' \sim h_2/h_1$ 曲線が外径減少率によつて変化する程度を示している。



第10図 全引拔力～ h_2/h_1 曲線、 K による変化を示す



第11図 全引拔力～ h_2/h_1 曲線、外径減少率による変化を示す

6. 結 論

Sachs は Moving Mandrel による引抜きを取扱っているが、この場合は $B = (\mu_1 - \mu_2)/(\tan \alpha - \tan \beta)$ であり、 $\beta = 0$, $\mu_1 = \mu_2$, 即ち $B = 0$ の場合について実験を行っているが、 σ_{x1} の大きさは仮定している。筆者の取扱っているのは、Stationary Plug の場合であるが、引抜きを

空引きの部分と心金引きの部分に分けて解析し、空引きにより生じた応力 σ_{x1} が心金引きの部分で逆張力として作用していることを明らかにした。Sachs の実験を検討してみると、筆者の理論からの σ_{x1} は割に実際と合っているのではないかと思う。空引の場合の肉厚の増加を省略しているが、Sachs の実験と比べてみると、肉厚増加を無視しても大した誤差はないように思える。

筆者の実験が全部終わってから、実験については別に発表するが、 μ の小さい値の場合は良く一致している。

この解析は曲線ダイスについても応用することが出来る。曲線ダイスについては次の論文で発表することにする。最後に本研究に対し御助言を載いた倉西先生に厚く感謝の意を表する次第である。

文 献

- 1) Sachs, Lubahn, and D.P. Tracy, Drawing Thin-walled Tubing with a Moving Mandrel through a Single Stationary Die, J. Applied Mechanics, Vol. II. pp. 199-210, 1944.
- 2) Sachs, and Espey, Experimentation with a

Moving Mandrel, J. Applied Mechanics, Vol. 14, pp. 81-87, 1947.

- 3) Davis, E.A., and S.J. Dokes. Theory of Wire Drawing, J. Applied Mechanics, Vol. 11, pp. 193-198, 1944.
- 4) Lueg, W. and A. Pomp, Der Einfluss der Ge-
genzueges beim Ziehen von Stahldraht, Stahl
u. Eisen, Vol. 63, No. 12, pp. 229-236, 1943.
- 5) Maclellan, G.D.S. A Critical Survey of Wire
Drawing Theory, J. Iron Steel Inst. Vol. 158.
pp. 347-356, 1948.
- 6) Sachs, G., Beitrag zur Theorie des Ziehvor-
ganges, Z. angew. Math. Mechanik, Vol. 7,
pp. 235-236. 1927.
- 7) Sachs, G. "Spanlose Formung der Metalle"
Springer-Verlag, Berlin 1931.
- 8) Maclellan, G.D.S., Some Friction Effects in
Wire Drawing, J. Inst. Metals, Vol. 81, 1952.
- 9) 鈴木弘, 東大生産技術研究所報告. Vol. 1, No.
3, 1950-12.

昭和31年5月25日印刷

昭和31年5月30日発行

発行者

日本大学工学研究所

東京都千代田区神田駿河台1丁目8番地

電話東京(29) 7711—7719

Published by: The Research Institute of
Technology, Nihon University.

Address: No. 8, 1-Chome, Surugadai,
Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo.

印刷所

株式 国際文献印刷社
会社

東京都千代田区富士見町1丁目10番地

印刷者

笠井康頼

東京都千代田区富士見町1丁目10番地

(非 売 品)

